



Szent István Egyetem

Ivóvíz arzénmentesítése nanoszűrőssel

Doktori értekezés

Gergely Surd

Budapest
2001

A doktori program

címe: Élelmiszer tudományi és Élelmiszermérnöki

tudományága: Élelmiszer tudomány

vezetője: Dr Fekete András
egyetemi tanár, DSc
Szent István Egyetem, Élelmiszer tudományi Kar

témavezető: Dr Vatai Gyula
egyetemi tanár, CSc
Szent István Egyetem, Élelmiszer tudományi Kar

.....
A programvezető jóváhagyása

A témavezető jóváhagyása

Summary

Drinking water contaminated with arsenic causes significant problem at some regions of Hungary. The effect of arsenic on human organism has been known for a long time, but the solving of the real problem was started only in the 80's. The standard, which was prepared at that time, allows 50 µg/l arsenic in the drinking water in Hungary.

The European guideline issued at the end of 1998 determined the maximum level of arsenic in drinking water at 10µg/l. The European Union (EU) gives ten years transition period to adopt the strict regulations. Hungary must adopt this 10µg/l limit after accession to the EU.

The arsenic and its compounds are well known as carcinogenic substances, the permanent, great arsenic intake causes poisoning. Nevertheless the arsenic is considered as an essential trace element too.

Arsenic belongs to frequently appearing microelements in water, coming from deep-layer waters, so it has geological origin.

The literary data published up to now referring that nano-filtration belonging into membrane filtration group can be suitable for removing ions with two and three valences as well, depending the characters of the ion and the type of the membrane.

During my experiments the possibility of adaptation of nano-filtration known as the most up to date method for reducing the arsenic content of drinking water was investigated. This technology is careful of environment, its deploy costs are relatively low and the arising waste materials are insignificant.

The goals of my experiments are investigation of six different membranes representing the whole nano-filtration area and comparison of their properties in order to see their capability of arsenic retention. The effects of some technical (recirculation volume flow, trans-membrane pressure) and environmental parameters onto arsenic retention as well as the influence of different oxidation status of arsenic onto filtering properties were examined.

Beyond retention the flux of the retentate was measured systematically to get to know the influence of above mentioned factors onto flux.

Both the retentions and the filtering performances were specified and described numerically by setting up regression equations.

Flux experiments presented an opportunity for precise observation and description of one of the interesting phenomenon (spectacular flux attribute that derives from reverse osmosis but applicable for nano-filtration too) of membrane filtration, and setting up a descriptive model and determining its coefficient relating to drinking water.

During setting up the model the events (changing of concentration, polarisation layer thickness) which took place at the wall of the membrane placed into the equipment functioning at our department were examined.

During my experiments first model solutions, than later real well water were used. It was investigated whether the result experienced at model solutions are valid in the case of well waters too.

In the course of well water experiments the opportunity of examining further cation retention's and of comparing these retention's raised.

The results of these thesis's on the one hand give the possibility of planning an arsenic removing equipment, on the other hand present a method in that case when environmental circumstances of the water source are significantly different from the arsenic contaminated water source wells of southern Hungary.

1. BEVEZETÉS	7
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	9
2.1 Az ivóvíz minőségi követelményei	9
2.2 Az arzén	11
2.2.1 Fontosabb arzénvegyületek	11
2.2.2 Az arzén élettani hatása	11
2.2.4 Eloffordulása	13
2.2.5 Az arzén elofordulása hazánkban	14
2.2.6 Az arzéntartalom csökkentése	15
2.3 Membránuveletek	18
2.3.1 Membránszurés	19
2.3.1.1 Mikroszurés (MF)	20
2.3.1.2 Ultraszurés (UF)	20
2.3.1.3 Nanoszurés (NF)	22
2.3.1.4 Reverz ozmózis (RO)	23
2.5 Nanoszurés modellezése	25
3. CÉLKITUZÉSEK	28
4. KÍSÉRLETI MUNKA	30
4.1 Kísérleti berendezés	30
4.2 A méréshez felhasznált anyagok	31
4.2.1 A mérésekben alkalmazott membránok	31
4.2.2 A modell kísérletekben alkalmazott anyagok	34
4.2.3 A valódi vízzel végzett kísérletekben felhasznált víz	34
4.2.4 A minták kezelési módjai	35
4.2.4.1 Az arzén oxidálása kálium-permanganáttal	36
4.2.4.2 Az arzén oxidálása peroxiddal	36
4.3 A mérési módszerek	37
4.4 Kísérleti terv	38
4.4.1 A nanoszurés teljes tartományának feltérképezése arzén visszatartás szempontjából modell oldatokkal	38
4.4.2 Az arzén visszatartásra alkalmas nanoszurolak vizsgálatai	38
4.4.3 Valódi kútvízzel végzett kísérletek	39

4.5 A membránszurést jellemző paraméterek számításai	40
5. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK	41
5.1 A nanoszurés teljes tartományának feltérképezése arzén visszatartás szempontjából modell oldatokkal	41
5.1.1 Arzén visszatartás	41
5.1.2 A nanoszurok fluxusa és a megfelelő membránok kiválasztása	41
5.1.3 Magnézium és Cink visszatartására	43
5.1.4 Magnézium és Cink hatása az arzén visszatartására	43
5.2 Az arzén visszatartásra alkalmas nanoszurok vizsgálatai	46
5.2.1. Az UTC-60 membrán	46
5.2.1.1 As(III) visszatartás	46
5.2.1.2 As(V) visszatartás	47
5.2.1.3 Mg visszatartás	47
5.2.1.4 Zn visszatartás	48
5.2.1.5 Fluxus	48
5.2.2. A Desal (D-5) membrán	49
5.2.2.1 As(III) visszatartás	49
5.2.2.2 As(V) visszatartás	49
5.2.2.3 Mg visszatartás	50
5.2.2.4 Zn visszatartás	50
5.2.2.5 Fluxus	51
5.2.3 A két membrán eredményeinek összehasonlítása	51
5.2.4 A membránokra vonatkozó egyenletek érvényességi határai	52
5.2.4.1 Arzénra vonatkozó egyenletek	52
5.2.4.2 Mg-ra vonatkozó érvényességi határok	53
5.2.4.3 Zn-re vonatkozó érvényességi határok	53
5.3 Valódi kútvízzel végzett kísérletek	54
5.3.1 Predikciók és ellenőrzésük	54
5.3.1.1 Arzén visszatartás	54
5.3.1.2 Egyéb ionok visszatartásai	55
5.3.1.3 A Desal membrán fluxusa valódi víz esetében	56
5.3.2 Félüzemi kísérletek	57
5.3.2.1 Arzén visszatartás	57
5.3.2.2 Fluxus	58
5.4 A nanoszurés anyagátadási folyamatainak modellezése	59
5.4.1 A k anyagátadási együttható meghatározása	59

5.4.2 A polarizációs réteg	60
5.4.3 Az ozmotikus nyomás modell együtthatói ivóvíz tisztítás esetén	60
5.5 Ipari nanoszuro berendezés költségeinek becslése	62
6. ÖSSZEFOGLALÁS	67
7. MELLÉKLET	69
8. HIVATKOZÁSOK JEGYZÉKE	101

1. BEVEZETÉS

Magyarország egyes területein jelentos gondot okoz az arzénal szennyezett ivóvíz. Az arzén emberi szervezetre gyakorolt hatása viszonylag régóta ismert, ám a probléma valódi megoldása a nyolcvanas években kezdődött. Az ekkor kialakított (1989) és máig is érvényben lévő szabvány az Európában a hetvenes évek végén kialakított és 1980-ban megjelent előírások alapján készült el, és 50µg/L arzén kibocsájtást enged meg. Ennek értelmében erre az értékre méretezték az arzénmentesítő berendezéseket, amelyek viszonylag kis költséggel átalakíthatóak, de maximum 30µg/L kibocsájtási értékre.

Az 1998 végén kiadott európai irányelv 10µg/L-ben állapította meg a maximálisan az ivóvízben lévő arzén mennyiségét. Az EU tagállamainak tíz év türelmi időt ad a szigorú határértékek betartására. Magyarországnak az EU csatlakozás után biztosan át kell vennie az előírt 10µg/l-es határértéket.

Az arzén, illetve vegyületei már régóta ismert karcinogén anyagok, tartós, nagy mennyiségű arzénbevitel arzénmérgezést okoz, azonban esszenciális nyomelemnek tartják. Az arzén a vizekben gyakran előforduló mikroelemek közé tartozik, hazánkban mélységi vízáradó rétegekből származik, tehát geológiai eredetű.

Az eddig megjelent irodalmi adatok arra utalnak, hogy a membránszűrő technológiák csoportjába tartozó nanoszűrő alkalmas lehet két és három

vegyértékű ionok eltávolítására is függően az ion sajátságaitól és a membrán típusától.

Kísérleteimben a nanoszűrés, mint az egyik legújabb szűrési eljárás alkalmazhatóságát vizsgáltam az ivóvizek arzéntartalmának csökkentésére. Ez a technológia környezetkímélő, és telepítési költségeit tekintve aránylag alacsony, valamint a keletkező hulladék mennyisége elenyésző.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1 Az ivóvíz minőségi követelményei

Az 1980-ban kiadott, emberi fogyasztással kapcsolatos a víz minőségére vonatkozó 80/778/EEC EU direktíva alapján készült el a mai napig érvényben lévő magyar szabvány.

A direktíva jellegzetessége, hogy tartalmaz egy határértéket, valamint egy irány értéket. Az 1. Melléklete hat csoportra osztja a paramétereket:

A Organoleptikus

B Fiziko - kémiai

C Nem kívánatos anyagok

D Toxikus anyagok

E Mikrobiológiai

F Lágýtott víz minimális elvárásai

Az A csoport tartalmazza a színnel, a zavarossággal, az ízzel és az illattal kapcsolatos elvárásokat. A B csoportba sorolták többek között a hőmérséklet, a pH, a vezetőképesség, a klorid, szulfát, Ca, Mg irány értékeit. A C csoportban találhatóak a nitrit, nitrát, vas, magnézium, réz, cink adatai. Az arzént a mérgező anyagok között tüntették fel a D csoportban, maximális értékét 50 µg/L-ben határozták meg. A csoport jellegzetessége, hogy ez az egyetlen, ahol egyáltalán nincs irányelv meghatározva. Az E csoport további két részre osztható: azon mikrobák, melyek nem lehetnek az ivóvízben, valamint az összes baktériumra vonatkozó határértékek. Az F csoport eltér az előzőektől, hiszen itt minimális értékeket határoztak meg, például a pH-ra és az összes keménységre vonatkozóan.

Az 1989-ben jóváhagyott és 1990. január 1.-től a mai napig érvényben lévő MSZ 450/1-1989 magyar szabvány négy táblázatban foglalja össze a minőségi követelményeket.

1. A mérgező anyag

2. A víznyerohely jellegétől (felszíni vízből nyert ivóvíz, talajvíz, védett rétegvíz) független határértékek

3. A víznyerohely jellegétől függő határértékek

4. Egyedi kutas vízellátás esetén a „turheto” kategóriára vonatkozó enyhébb határértékek

Az 1. Táblázat csak egyetlen értéket, azaz határértéket ír elő, és ez tartalmazza az arzénre vonatkozó megengedett koncentrációt, mely 50µg/L. A 2. Táblázat foglalja össze a hőmérsékletre, zavarosságra, lebegő anyagra, vezetőképességre vonatkozó értékeket, továbbá a pH -ra és az összes keménységre egy legalább és egy legfeljebb értéket is tartalmaz. A 3. Táblázat vonatkozik az ammónium, nitrit, nitrát és a KOI értékre. A 4. Táblázat összes keménységet, vasat, mangánt, nitrát és KOI értékeket szab meg.

Nem minősíthető ivóvíznek, ha az 1. és 4., táblázat értékeit meghaladja valamint, vagy a 2.,3., táblázat határértékeinek oszlopát meghaladja a hálózatba bejutó víz bármely paramétere.

1993-ban WHO (World Health Organization) adta ki Genfben azon ivóvízminőségre vonatkozó irányelveket, mely alapján az Európai Közösség tagállamainak ivóvíz minőségi előírásait meg kell fogalmazni. A Guidelines for drinking water quality 2. mellékletében öt táblázatban foglalja az irányadó értékeket.

bakterológiai

- 2.A. szervesetlen alkotók
- 2.B szerves alkotók
- 2.C peszticidek
- 2.D fertőtlenítő szerek és mellék termékeik
- 3. vegyszerek
- 4. radioaktív anyagok
- 5. az ivóvíz összetevői és paraméterei

Az arzén megengedett koncentrációja 0,01 mg/L.

Az előző irányelvek alapján készített el az Európai Közösség a 1998 november 25-én kiadott és december 5-től érvényes 98/83/EC direktíváját, amely az előírások bevezetésére öt éves futamidot engedélyez. Az első melléklet „csupán” három csoportra osztja az előírt értékeket.

- A mikrobiológiai
- B vegyi anyagok
- C jelző paraméterek

Az A táblázat *Escherichia colit* és *Enterococcus* nem engedélyez 100 mL-ben. A B táblázatban az arzén mellett – melynek megengedett maximális értéke 10 µg – került feltüntetésre a nitrit, a nitrát, a peszticidek. A C táblázat tartalmazza a pH, szín, íz, vezetőképesség, vas és érdekességként a *Clostridium perfringens*, coliform baktérium értékeit.

Az Országos Közegészségügyi Intézet-ből (OKI) kapott információk alapján már készül az új magyar előírás, az EU direktíva alapján, mely valószínűleg szabvány helyett közlöny formában lép érvénybe.

2.2 Az arzén

2.2.1 Fontosabb arzénvegyületek

Az arzén, ill vegyületei már régóta ismert mérgező anyagok. Már az ókori Római Birodalomban is használták mint erős mérget (Brindle, 1993) Az arzén a vizekben gyakran előforduló mikroelemek közé tartozik. A földkéregből (főleg régi kőzet-képződményekből) juthat a talajvízbe valamint a többi édes és tengeri vízbe. Ennek lehetnek természetes és mesterséges okai. Természetes például : vulkanikus működés, arzén tartalmú hoforrások, természetes erózió. Mesterséges: kőolaj kitermelés, félvezetőgyártás, szénégetés, érc feldolgozás, mezőgazdaságban a növényvédőszer és egyéb adalékanyagok adagolása.

Az arzén amfoter elem,+5, +3, 0, -3 vegyértéku formában, szerves és szervetlen alakban is előfordul. A természetes vízi rendszerekre jellemző redox potenciál és pH esetében csak a +3 és a +5 állapotok stabilak. Környezetünkben számos szerves és szervetlen arzénvegyület található, amelyekben az arzén különféle oxidációs állapotú lehet. Oxidált állapotban leginkább +5 (arzenát) formában, mint az arzénsav (H_3AsO_4) anionja, és három vegyértéku (arzenit) formában, mint arzénosav (H_3AsO_3) anionja vagy arzénos anhidrid fordul elő. A 0 oxidációs állapotú arzén, az As (fém), a -3 oxidációs állapotú arzén az arzén hidrogén (H_3As). Számos ásványban van jelen, főleg mint a réz, nikkel, vas arzenidjei, vagy mint arzénszulfid vagy oxid. Szulfidok jelenlétében az AsS (realgár) vagy az As_2S_3 (arzenitriszulfid) csapadék szünteti meg az oldható As(III) formát. Egyéb gyakran előforduló vegyületformák: a monometil-arzensav, a dimetil-arzensav, a fenil-arzensav, az arzeno-betén, az arzeno-kolin, valamint a különböző arzeno-lipidek és arzeno-cukrok.

2.2.2 Az arzén élettani hatása

Mint ásványi elem színtelen, szagtalan, általában kis koncentrációkban fordul elő ($\mu g/L$) ezért csak analitikai vizsgálatokkal lehet kimutatni a jelenlétét.

Az arzén toxicitása kémiai formájától függ. Az arzenit (a három vegyértéku szervetlen fajta) a biológiai rendszerekben jóval toxikusabb, mint az arzenát. A szervetlen formájú arzén mérgezőbb, mint a szerves kötésben lévő. Az ember szempontjából a könnyen felszívódó arzénvegyületeket jelentősen toxikusnak kell tekinteni. (PAIS 2000):

2.1. táblázat Arzénvegyület-formák mérgező dózisa

Vegyületforma	Kémiai összetétel	LD ₅₀ , mg/kg
---------------	-------------------	--------------------------

Arzén-hidrogén	AsH ₃	3
Kálím-arzenit	K ₃ AsO ₃	14
Árzen-trioxid	As ₂ O ₃	20
Fenil-arzénsav	C ₆ H ₅ – H ₂ AsO ₄	50
Dimetil-arzénessav	(CH ₃) ₂ – HAsO ₃	700-2000
Arzeno- kolin	(CH ₃) ₃ – As- CH ₂ – CH ₂ OH	10 000
Arzeno-betain	(CH ₃) ₃ – As- CH ₂ – COOH	10 000

Az arzén mérgező hatása emberben elsősorban az arzénoxidnak és az arzenitnek a szulfhidril-enzimek gátló hatásának tulajdonítható, amely valószínűleg a sejt károsodásában az első lépés. Az arzenát-ion a foszforiláció kiiktatásával arzenát-észtert képez, amelynek szerepe az ember anyagcseréjében ismeretlen. A szervezetbe bejutó arzént az egészséges májműködés esetén a szervezet kiüríti, jelentős részét a vizelettel metilarzén és dimetilarzén formájában. Ezek a metabolitok az eredeti arzén formánál kevésbé toxikusak. Az orvosi szakirodalom szerint ez a detoxikáló mechanizmus általában 200-250 µg/nap bevitelig működik egészséges felnőtteknél. Ha ezt meghaladja a bevitt arzén mennyisége, akkor egyéb metabolizációs utak is megnyílnak, így az arzén jelentős része pl. a keratinba (bor hámrétege, szorzet, körmök) épül be. A krónikus arzén hatásnak egyébként az is az egyik kimutatási módja, hogy a körmök és a haj arzéntartalmát vizsgálják. Ilyen mérést hajtottak végre Nyugat-Teheránban. Az arzén mennyiségét határozták meg az egyedek hajából, a vizsgált csoportok arzén mentes, valamint arzén tartalmú ivóvizet fogyasztottak. (PAZIRENDEH és BRATI 1998)

Tartós arzénmérgezés tünetei a nagymértékű fogyás, borszínváltozás, hasi fájdalom, émelygés, hányinger, hasmenés, belső szervek elváltozások, idegi bántalmak, amelyek fülzúgást és a végtagok zsibbadtságát okozzák. Közismert az arzén rákkelő hatása. Ahol magas arzéntartalmú vizet fogyasztanak, ott megfigyelték, hogy nagyobb a hólyagrák, borrák, tüdőrák előfordulásának valószínűsége.

Ezt a tényt igazolja PONTIUS is (1995):

2.2. táblázat Arzénnal szennyezett víz okozta megbetegedések valószínűsége

A megfigyelt csoprot által fogyasztott víz max. As szintje (µg/L)	Megbetegedések valószínűsége	Borrákos megbetegedésekből való gyógyulások száma (1000 foból)
2	10 ⁻⁴	127
5	2,5x10 ⁻⁴	74
10	5x10 ⁻⁴	34
20	10 ⁻³	18
50	2,5x10 ⁻³	8

A szerves arzén igazolhatóan karcinogén az emberi szervezetre és a WHO az első osztályba sorolja. A relatív magas bor és más rákos megbetegedés növekedik a nagy arzén tartalmú elfogyasztott víz mennyiségével és a megfigyelt populáció életkorával. (Guidelines for drinkig water quality, 2., 1993.)

A káros hatása mellett esszenciális nyomelemnek tartják és igen kis mennyiségben a szervezetnek szüksége van rá.

2.2.4 Eloffordulása

A földkéregben 0,0002 %-nál kisebb mennyiségben van jelen. (ÖLLÖS 1996) Anionként és kationként is számos ásvány össze-tételében szerepel, többnyire a kénnel együtt. Legfontosabb ásványa az arsenopirit. Bár önálló, pontosabban a higannyal és/vagy az antimonnal közös lelőhelyei is vannak, a világtermelés javát az arany-, réz-, cink- ólom- és kobalt-bányászat melléktermékeként nyerik ki.

2.3. táblázat Néhány természetes közeg átlagos arzéntartalma:

Közeg	As tartalom
Koszén	5–45 g/t
Pernye, korom	440 g/t
Koolaj	0,2–0,3 mg/L
Folyóvíz	1,7 µg/L
Tengervíz	3,7 µg/L
Ásványvizek	1 –190 µg/L
Levego (európai átlag)	16 ng/m ³

A növények - fitotoxikus hatása miatt - viszonylag kevés arzént tartalmaznak, így a gabonaféléknél kb. 0,04 g/t-t (szár- anyagra számítva).

Állati szervezeteknél hasonló a helyzet pl. édesvízi halaknál 0,15–0,38g/t (élosúlyra számítva).

Számos kutatás vizsgálta világszerte az arzén, mint szennyező anyag forrását, terjedését vízben és a talajban egyaránt.

ROESNER a történelmi bányavidéken Arizónában a Cerebat hegységben a felszíni vizek érctartalmának, köztük az arzén-kontaminációjának megakadályozását vizsgálta. (1998)

A Madison völgyének magas arzén tartalmának okát kutatta NIMICK D.A.(1998)

A Texas állambeli Houstonban az ivóvizek szerves és szervetlen arzén szintjét mérték két éves vizsgálati periódusban.(KUHLHEIMER és mtsai 1996)

A német nemzeti beszámolóban JEKEL megállapította: a német talajvizekben általános érvényu, hogy jobbra az arzén az egyetlen komoly szennyező anyag.(1996)

A svéd erdők védelmében hatékonyabb eljárást dolgozott ki LINBERG és csapata króm, arzén és réz sók eltávolítására. (1997)

Szaúd Arábia keleti területeinek talajvíz vizsgálati eredményei alapján a savas vízben $H(As_2O)_4^-$ fordult elő nagyobb mennyiségben, a lúgosban $H(As_2O)_4^{2-}$. (SADIQ és ALAM 1996)

Tajvanon talajvizek arzén speciszéinek betegség következményeit vizsgálták.(CHEN és munkatársai 1994)

Az Egyesült Államokban 1995-ben történt felmérés az arzén eltávolításának költségeit hasonlítja össze az arzén koncentrációjának függvényében. (PONTIUS 1995)

2.4. táblázat Arzénmentesítés költségek a maximális As koncentráció függvényében

A kezelendő víz maximális As szintje	Éves üzemeltetési (millió \$)	költség
2	2 100	
5	620	
10	270	
20	74	
50	24	

Későbbi, 1998-as felmérés már jóval nagyobb költségekről számol be. FREY és munkatársai megállapították: amennyiben az arzén maximális határa 20 µg/L lenne, úgy a mentesítés költségei 330 millió \$/év, viszont 2 µg/L-es határérték esetén 4,1 milliárd \$/év USA szinten. (1998)

Az arzén eltávolítása szempontjából fontos kérdés, hogy milyen oxidációs állapotban fordul elő a kezelendő vízben, hiszen a redox folyamatokra érzékeny arzén függ a vizes környezet redox állapotától. (Isenbeck-Schroeter és mtsai 1994). Erre vonatkozólag FREY gyűjtött kaliforniai adatokat. A National Occurrence Survey – NAOS 26%-osnak ítélte az összes arzén tartalomban az As(V) gyakoriságát. A Metropolitan Water District of Southern California – MWDSL 50%-ot, míg a National Inorganics and Radionuclides Survey 34%-ot mért. (1997) Ezen méréseket CHEN kiterjeszti az USA vizeire (megerosíti a korábbi adatokat), mely szerint a felszíni vizekben az összes arzén tartalom 37%-a As(V). (1999)

A Vajdaság északi részén 97 kutat vizsgáltak, As tartalom szempontjából. A kutak mélysége 80-120 m között van. Az összes arzén 50-182 µg/L között mozgott, az arzén tartalom kb.35%-a As(V) volt. (JANIC és mtsai 1997)

2.2.5 Az arzén elofordulása hazánkban

Hazánkban eloször 1970-es évek során vált ismertté. A Duna-Tisza közén csak pár száz embert érintett. A vezetékes vizeket érinto nagyobb mértéku arzénelofordulást az 1980-as évek elején tárták fel az Országos Közegészségügyi Intézet munkatársai.

Az 1980-as évek elején végzett felmérések szerint a leginkább érintett területek:

Békés megye

Bács – Kiskun megye

Csongrád megye

Hajdú – Bihar megye

Szolnok megye

Az említett öt megyében a vizsgált 378 település közül 97-ben fordult elő határértéket meghaladó koncentráció. Ezek közül 32 településen a vízműre jellemző arzén koncentráció 50–100 µg/L között volt, 29 településen a 100 µg/L-t is meghaladta. 36 nem vízműves településen a közkutak vizére volt jellemző a határértéket meghaladó arzén koncentráció.

1997-ben újabb felmérést végeztek, ennek oka, hogy igen sok kisvízmű létesült és nem minden vízműnél végezték el az arzén meghatározást, valamint, hogy a WHO 93-ban kiadta az új irányelveket, amelyekben már a 10 µg/L-es határérték szerepel az arzén koncentrációra.

1998 augusztus végéig feldolgozott 2691 minta közül 2158-ban nem érte el az arzén koncentráció a 10 µg/L-t, 369 mintában volt 10 – 30 µg/L közötti érték mérhető, 95 mintában 31 – 50 µg/L közötti, 69 minta arzéntartalma haladta meg a 50 µg/L-es jelenlegi határértéket. A számokat – megyei bontásban – a Melléklet 7.1. táblázata mutatja be.

Ha az érintett települések számát nézzük, akkor az 1998 szeptemberig befejeződött vizsgálatok szerint a vizsgált 1927 település közül 1553 mentes volt az arzén előfordulástól (nem érte el a 10 µg/L értéket). 275 településen fordult elő 10 – 30 µg/L, 65 településen 30 – 50 µg/L, és 34 településen 50 µg/L-t meghaladó érték. (A besorolás az itt mért maximális érték alapján történt, nem feltétlenül jellemző értékek.) A számokat – megyei bontásban – a Melléklet 7.2. táblázata mutatja be.

1998 augusztus végéig elvégzett vizsgálatokat figyelembe véve a Melléklet 7.3. táblázata mutatja be – megyei bontásban – azon települések számát amelyekben a vezetékes ivóvízre jellemző arzén koncentráció a 10 µg/L értéket meghaladta. A 7.2. táblázatban közölt adatok azt jelzik, ahol egyáltalán számolni kell az adott koncentráció tartománnyal (maximális értékek). Sok esetben már működik arzénmentesítő technológia, máshol víz-keveréssel állítják be a kisebb koncentrációt, vagyis a fogyasztó oldaláról a helyzet ennél jobb lehet. A 7.3. táblázatban, ahol a hálózatban már csökkentett arzénkoncentráció fordul elő, ott már eszerint sorolják be a települést. Itt tehát a fogyasztásra kerülő víz oldaláról vannak értékelve az eredmények.

2.2.6 Az arzéntartalom csökkentése

Az ivóvíz arzéntartalmának csökkentésére JOSHI és CHANDLURI (1996) foglalta össze a különböző eljárásokat:

- alumínium vagy vas (III) adszorpciós / kicsapatásos módszer
- adszorpció aktív alumíniumon vagy szénen
- ioncserés eljárás
- fordított ozmózis

Az arzén Fe-Mn oxidációjával azért távolítható el, mert a természetes vizekben a nagy arzén koncentrációk gyakran nagy Fe(II) és Mn(II) koncentrációkkal társulnak. Ezek oxidálása hidroxidok képződéséhez

vezet, ami az oldható arzént együttes csapadékképződés vagy adszorpció révén távolítja el. (ÖLLÖS 1996) McNEIL és EDWARDS (1995) szerint egyenlő mennyiségű oldott vas és mangán eltávolításakor a mangán arzén eltávolító hatása elhanyagolható, a vas az összes arzén 92%-át eltávolítja. Két évvel később McNEIL és EDWARDS (1997) a vas- és az alumíniumoxidos kicsapatást összehasonlítva megállapították, hogy mindkét hidroxid azonos hatásfokkal távolítja el az arzént, de amíg 7,6-os pH-n a kétértékű vas teljesen hidroxiddá alakul, addig az alumínium 70%-ban alakul hidroxiddá, ilyen értelemben tehát érdekesebb a vasas kicsapatást választani.

Ezt az eljárást optimalizálta BORHO és WIEDERER (1996). Már korábban megállapították, hogy a Fe(III) kiválóan megköti az As(V)-öt, de az As(III) kötődése gyenge. (JEKEL és JEKEL 1989) Miután a KMO_4 és a MnO_2 alkalmas az As(III) oxidálására, a két eljárást alkalmazva biztonságosan alacsony As értéket kaptak a kezelt vízben.

A vas-sós adagolással végzett kicsapatás és szűrés képezi a VITUKI, a Békés megyei Vízmű, és a MÉLYÉPTERV által kidolgozott eljárás gerincét. Ehhez előzetes oxidációra van szükség, mivel a kicsapatással csak az 5 vegyértékű arzén távolítható el, és a kutakban főleg 3 értékű arzén fordul elő.

DARLAND és INSKEEP AsO_4^{3-} adszorpcióját vizsgálták homokon. A szorpció erőssége már kis mennyiségű szabad vasoxid jelenlétében is rendkívül megnőtt. (1997)

WASAY és társai (1996) egyszerű adszorpciós eljárás alkalmazását vizsgálták. A töltet lítiummal kezelt aktív szén volt. Az As(V)-öt egy órási reakció idővel széles pH tartományban sikeresen - 96% felett - eltávolították. Az As(III)-at húsz órási kontakt idővel is csak a pH 10 és 11 között sikerült 90-95 %-ban eltávolítani. Végül 3% H_2O_2 adagolásával, mint oxidálószerrel az összes arzént 96% felett sikerült eltávolítani. Ezt támasztotta alá MANNING és GOLDBERG (1997) agyagon végzett adszorpciós kísérletei is.

A porózus szerkezetű aktivált alumíniumoxid is alkalmas az As(V) adszorpciójára (JEKEL és JEKEL 1989).

Mészlagytáskor hidratált mész $Ca(OH)_2$ biztosítja a vízlágyítást. A keletkező csapadék főleg kalciumkarbonát $CaCO_3$ és megfelelő körülmények között magnéziumhidroxid $Mg(OH)_2$ is keletkezik. Kimutatták, hogy elsődlegesen a szerves szennyezőanyagok, mint például az arzén, távolítható el hatékonyan a meszes csapadékképződéssel. Az As(V) hatékonyabban távolítható el kemény vízből mint az As(III), viszont MnO_2 oxidációjával az utóbbi is jó hatásfokkal eltávolítható és az oxidációt a Ca jelenléte nem zavarja. (DREIHAUS, SEITH és JEKEL 1995) A $Mg(OH)_2$ hatékonyabb a $CaCO_3$ -nál mind As(III), mind As(V) eltávolítása tekintetében. McNEIL és EDWARDS (1995) szerint a Ca az As(V)-öt 0-10 %-ban távolítja el, míg a Mg 60-95%-ban.

Arzén eltávolítására elvileg alkalmazható a klorid formájú anion cserélo gyanta (pl. Dowex 11), azonban ennek hatásfoka igen csekély. (CLIFFORD és mtsai 1991)

A fordított ozmózis hatékonyan távolítja el mind az arzenátot, mind az arzenitet, bár az As(V) eltávolításának hatásfoka 95% felett volt, míg az As(III)-é 70%-os. (WAYAPA 1997)

Az elektrodialízis az arzént kevésbé távolítja el, valószínűleg azért, mert a molekuláris As(III) a betáplált vízből elektromos árammal nem transzportálható. Ha mégis ezt kell alkalmazni, akkor például klóros oxidációra van szükség, hogy a molekuláris As(III) ionos As(V) vegyületté alakulhasson. (CLIFFORD és mtsai 1991)

2.3 Membránuveletek

Membránuveletnek tekintünk minden olyan uveletet, amelyben valamely hajtóero eredményeként szelektív transzport megy végbe a membránon keresztül. A membrán egy szemipermeábilis réteg, melyen a különböző permeabilitási sebességek következtében, többnyire kémiai átalakulás nélkül választhatók szét a komponensek, amelyek közül néhányat átereszt, míg másokat részben vagy teljesen visszatart.

A membránok anyaga lehet cellulóz, szintetikus polimer, fém, üveg, kerámia. A használatos membránmodulok: lapmembránok, spiráltekercs modulok, csomembrán modulok, üreges szál modulok.

A membránuveleteket két nagy csoportba lehet osztani:

Membránszurési eljárások (sebesség által irányított): mikro-, ultra-, nanoszurés, reverz ozmózis.

Anyagátadási uveletek (egyensúlyon alapuló) : membrán desztilláció, -abszorpció, -deszorpció, -extrakció, pervaporáció.

A membránuveletek hajtóerje lehet a membrán két oldala közti nyomáskülönbség, a goznyomás különbség, a koncentráció különbség vagy a hőmérséklet különbség. A 2.5. táblázatban a membránuveletek csoportosítása látható.

2.5. táblázat Membránuveletek csoportosítása

MUVELET	HAJTÓERO	ANYAGÁTADÁSI MECHANIZMUS	MEMBRÁNON ÁTHALADÓ KOMPONENS
Fordított ozmózis (RO)	Nyomás-különbség	Diffúzió	víz
Nanoszurés (NF)	Nyomás-különbség	Konvekció szitahatás	víz, ionok,
Ultraszurés (UF)	Nyomás-különbség	Konvekció szitahatás	víz, ionok, molekulák
Mikroszurés (MF)	Nyomás-különbség	Konvekció szitahatás	víz, ionok, molekulák, makromolekulák
Pervaporáció (PV)	Goznyomás-különbség	Diffúzió	Oldószer
Membrán desztilláció	Hőmérséklet-különbség	Diffúzió	Oldószer
Membrán abszorpció	Koncentráció különbség	Diffúzió	Oldott komponens
Membrán extrakció	Koncentráció különbség	Diffúzió	Oldott komponens

2.3.1 Membránszurés

A membrán muveletek közül azokat, amelyeknek hajtóereje nyomás különbség, membránszurésnek nevezzük.

A membránszurés jól alkalmazható technológia, amelynek tudományos alapjait még a múlt században fektették le. Az általános elterjedése a hatvanas évekre tehető, a reverz ozmózisnak köszönhetően. Azóta az ultra- és mikroszurés elterjedtebbé vált. (JOHARI és mtsai 1996)

A membránszurés széles körben alkalmazható biológiai és nem biológiai rendszerekre egyaránt (MADENI és mtsai 1999):

- Ivóvíz gyártás tengervízből
- Ipari szennyvizek tisztítása
- Hoérzékeny anyagok gyártása, tisztítása, frakcionálása (élelmiszer és italipar)
- Urea és más toxikus anyagok eltávolítása a véráramból

A membránmuveletek körébe tartozó membránszurés hajtóereje a membrán két oldalán kialakított nyomáskülönbség. A megvalósítási módjai szerint két csoportra oszthatjuk, a szűrendő anyag membránra juttatása alapján.

A statikus vagy "dead-end" szurést akkor alkalmazzuk, ha a kiszűrendő komponens koncentrációja nagyon kicsi. A szurést úgy végzik, hogy a szűrendő folyadékáramot merőlegesen vezetjük rá a membránra, megfelelő nyomással. A membrán a pórusméreténél nagyobb részecskéket visszatartja, míg az oldószer és a kisebb méretű molekulák áthaladnak rajta. A visszamaradó anyagok ún. szűrolepényt alakítanak ki a membrán felületén. Nagymértékben hasonlít a klasszikus szűréshez és hasonlóképpen modellezhető is.

A keresztáramú vagy "cross-flow" szűrésnél a szűrendő folyadékkeletget tangenciálisan vezetjük a membrán felületére és nagy sebességgel áramoltatjuk. A nyomás hatására a folyadék egy része áthatol a membrán pórusain. A nagy áramlási sebesség miatt a keringtetett oldat lesodorja a membrán felületéről a visszatartott részecskéket/oldott molekulákat. Nem képződik szűrolepény csak egy vékony gélréteg, emiatt egy kezdeti szakasz kivételével nem csökken a szűrletteljesítmény a szűrés idő növelésével.

BILSTAD (1997) a membránszűrőket az alábbiak szerint rendszerezi:

2.6. táblázat Membránszűrők csoportosítása, BILSTAD

Reverz ozmózis	Ultra szűrő	Mikro szűrő
0,1-1 nm	1-100 nm	100-1000 nm

Két évvel később, MADENI (1999) csoportosítási rendszere ettől jelentősen eltér:

2.7. táblázat Membránszűrők csoportosítása, MADENI

Reverz ozmózis	Nanoszűrés	Ultraszűrés	Mikroszűrés
----------------	------------	-------------	-------------

Nem átmérove	2-5 nm	5-20 nm	20 nm-1 μ m
--------------	--------	---------	-----------------

2.3.1.1 Mikroszurés (MF)

A kiszurendo komponensek nem oldott állapotban vannak jelen az oldószerben, hanem lebegő részecskék, szuszpenzió vagy emulzió formájában.

A membránszurok közül a pórusméret a legnagyobb, a membrán ellenállása a legkisebb, a szurésnél alkalmazott nyomás is itt a legkisebb, 1 – 3 bar között van. Elterjedt a "cross-flow" és a "dead-end" szurési mód, illetve a szakaszos és folytonos eljárás is.

Víz tisztítási kísérleteket hajtott végre JOHARI 20 és 40 µm pórus méretű mikroszuro felhasználásával. A több órás kísérlet első fél órájában gyorsan csökkent a kezdeti szurlet (egyes hivatkozásokban permeát, illetve permeátum) térfogatáram sűrűsége (továbbiakban fluxus) és 20 L/m²h-ás értéken állandósult. Ezt a pszeudo állandó fluxust 70 L/m²h-ra növelték 0,65 mL/L Nalcoultrion 8109W elektrolit adagolásával. (1996)

Változó minőségű és gyakran rendkívül zavaros nyersvíz csíra mentesítését végezték mikroszuréssel Kaliforniában. A vízből kezelési szempontból problémás Giardia és Cryptosporidiumot hatékonyan távolították el. A zavarosságot teljesen megszüntették a nyersvízben. A hosszú távú működését 1995-ben gazdaságilag még nem javasolták. (HORSNAIL 1995)

Benitez és társai aktív iszapot távolítottak el a barcelonai regionális szennyvíz telep vizéből. A szuro üreges szál (hollow fiber) típusú 0,1 µm-es, 0,3 m² polipropilén volt. A szurot levegővel és ionmentes vízzel tisztították. Ezen mérési eredményeket értékelte SORENSÉN és SORENSÉN. A nagyobb nyomás tartományban a fluxus nem lineárisan, melyet az aktív iszap tulajdonságával magyaráztak, azaz hogy összenyomható. (1997)

Az élelmiszeriparban gyümölcslevek (ROSA és mtsai 1999), bor (MANNINGER és mtsai 1998), sör tükrösítésére, hideg csírátlánítására, tej zsírtalanítására, tejsavó tükrösítésére alkalmazzák.

2.3.1.2 Ultraszurés (UF)

Az ultraszuro membrán már kisebb molekulákat (fehérjék, vírusok) is képes visszatartani. (ZHU és ELIMELCH 1995)

Alkalmazott szurési mód a keresztáramú szurés. A szuréshez szükséges nyomáskülönbség 3 – 8 bar. Víz tisztítással kapcsolatban számos mérést végeztek ultraszuro berendezésekkel is.

Ipari felhasználásra kezelt vizet BILSTAD ultraszuréssel. A visszatartás az összes hidrokarbonatra nézve 95%-os volt, aromás benzolra, xilolra toluolra nézve 54%-os és cinkre, rézre 96%-os volt. A fluxus 3%-ot nőtt minden °C növekedéssel. (1996)

Az ultraszurés víz tisztítással kapcsolatos legújabb lehetőségeit VAN DER GRAAF és munkatársai dolgozták fel. Az első mérési sorozatban 0,6 bar

volt az üzemi nyomás és 10-11°C a hőmérséklet. A fluxus 90 L/m²h volt. A második, mikroszurési kísérlet sorozatban az üzemi nyomás 0,5 bar volt, hőmérséklet megegyezett az ultraszurési kísérletben szereplő hőmérséklettel. A fluxus 100 L/m²h volt.

A mikrobiológiai vizsgálatok alapján kiderült, hogy a szurletben az össz. Koliform, Eschericia Coli, Streptococcus Faecalis, valamint Salmonella csíra száma nullának adódott mind két kísérlet sorozatban. A kihozatal mértéke 60-80 %-os volt.

A foszfor eltávolítása céljából 1,1 g vaskloridot adagoltak m³-ként, melynek nem volt hatása sem a fluxusra, sem a transzmembrán nyomásra.

A szurok eltömodésekor NaClO-tal mosatták a berendezést, melynek 50 mg/L-es adagolása nem bizonyult elegendőnek, 100 mg/L viszont igen.

A szennyvízkezelési költségeket tekintve 0,3-0,5 holland forintnak, míg a membrántisztítási költségek 0,02 NLG-nek adódott köbméterenként. Későbbiekre vonatkozóan azt a megállapítást tették, hogy valószínű nanoszuréssel ivóvíz minőséget lehet majd elérni. (VAN DER GRAAF és mtsai 1999)

Anaerob szennyvíz kezelési kísérletek során, az anaerob reaktor után ultraszuro modul építettek be. A KOI 96%-át eltávolították, naponta 12-20 kg/m³-t. Az üzemi nyomás 1-2 bar volt, az üzemi hőmérséklet 35°C. A kezelt víz pH-ja 6,8 és 7,8 között ingadozott. (FAKHRUL-RAZI 1994)

Vírusmentesítéssel kapcsolatban ultraszurési kísérleteket folytattak URASE és mtsai (1994). A szerzők által levezetett ún. pórus méret eloszlási modell nagyobb vírus visszatartást jósol, mint a kísérleti megfigyelés alapján mérhető. Szerzők szerint a vírus visszatartásnak 99,99%-nál nagyobbak kell lenni, melyet az ultraszuréssel sikerült is elérniük.

Folyóvíz tisztítási kísérletben ultraszuro membrán modulokat alkalmaztak, elokezelésként, az utókezelés aktív szénnel történt. A rendszer jobb víz minőséget (a zavarosság mellett teljesen eltávolították az összes baktériumot és a koliform baktériumot), ráadásul kevesebb koagulációs adalékot igényelt, mint a homokszuro rendszerek. (TARO és mtsai 1996)

A bioreaktor után ultraszurot építettek, mely rendszeren vizsgálták az összes szerves szén (TOC) eltávolíthatóságának lehetőségeit. A visszatartás 96-97% között volt. A változtatott paraméterek a tartózkodási idő, a hőmérséklet és a bejuttatott oldott oxigén volt. A fluxus 100 L/hm²-rol viszonylag gyorsan csökkent 45 L/hm²-re, melyet azonban folyamatosan tartott a mérés végéig (110 óra). A hőmérséklet hatásával kapcsolatban megállapították: amíg a 21 és 34°C között nem volt határozott különbség, 44°C-on viszont csökkent az összes szerves anyag visszatartása. (PRIBAZARI és mtsai 1996)

Az ultraszurést ezen kívül alkalmazzák stabil olaj-víz emulziók szétválasztására (OCHOA és mtsai 1999), élelmiszeriparban gyümölcslevek tisztítására (BAGGER-JORGENSEN és mtsai 1999), növényi és állati eredetű fehérjék besurítására, zselatin, vérplazma (LEGALLAIS és mtsai 1999), tejfehérje, savófehérje besurítására.

2.3.1.3 Nanoszurés (NF)

A nanoszurést gyakran kis nyomású reverz ozmózisnak nevezik, az alkalmazott kis muveleti nyomás miatt, néha membrán lágyítóként említik, mert jellemzője, hogy jobban megköti a többértékű ionokat, mint az egyértékűeket. MILISIC és CHEVALIER szerint egyre nagyobb a nanoszurok jelentősége a különböző vegyértékű ionok vizes oldatból történő elválasztására. (1999) Az ultraszuréssel és a reverz ozmózissal együttesen írható le. (PONTINUS 1996) Például UJANG és ANDERSON is még membrán lágyítóként nevezték azt a membrán szuréses eljárást, amelynek keretében cinket és rézet 95,5 és 99%-os hatékonysággal szurtek szennyvízbol. A membránszurok paramétereiket tekintve egyértelműen nanoszurok voltak. A pH 3-5 között volt, 25°C-on és EDTA komplex képzőt is adagoltak. (1996)

Az Egyesült Államokban 1994-es felmérés alapján a 18 900 m³/nap teljesítményű víztisztító telepek esetében a nanoszurés költségeit tekintve is hatékonyabb a hagyományos megoldásokkal szemben (WIESNER és mtsai 1994)

Az Ohioan lefolytatott mérés alapján az természetes szerves anyag (NOM) eltávolítását JACANGELO '95-ben nanoszuréssel még drágábbnak találta, mint hagyományos granulált aktív szén (GAC) adszorpcióval. Ezen túlmenően, amennyiben nincs előkezelés a rendszerben, úgy mindenképpen javasolja eloszuroként mikro-, vagy ultraszurot alkalmazni. (1995)

Ivóvíztisztítási kísérletek kereteiben 12 hónapos terminusban egy mikroszuro - nano szuro egységet vizsgáltak Alaszkában. Az összes szerves anyag és a zavarosság mellett mérték a Giardia és a Cryptosporidium eltávolításának hatékonyságát. A két, az ivóvízbol még klórozással is nehezen eltávolítható baktérium sorrendben négy illetve három nagyságrendet csökkent a kezelés alatt. (LOZIER 1997)

Párizs környéki nanoszuro berendezést vizsgáltak több szempontból, a legfontosabb cél a léptéknövelés volt. A vizsgált minta az Oise - folyó vize volt, jellegzetessége a magas ásványi anyag, magas pH, nagy szerves anyag tartalom. A nanoszuro előtt a vizet ózonnal oxidálták, valamint eloszurték. A 37m² szurok vizsgálatokor a visszacsatolások visszatartásra vonatkozó számítások fedték a valóságot. A hőmérséklet 10 és 22°C között változott az évszaktól függően. Nagyobb hőmérsékleten kisebb volt a visszatartás, melyet az oldatok viszkozitás, és membránon való áthaladás sebesség hőmérséklet függőségével magyaráztak. (VENTESQUE és mtsai 1997)

A JAMES és mtsai (1996) is megemlíti a membránszurés gazdaságosságával kapcsolatban, hogy 20.000 m³/nap teljesítmény alatt érdemes alkalmazni a nanoszuroket. A természetes szerves anyagok (NOM) hatását vizsgálták az összes szerves szén visszatartására (TOC), valamint a fluxusra. A hidrofíli NOM jelenléte rontja a TOC visszatartását, míg a hidrofób javította. A fluxusra éppen ellenkezőleg hatott.

KOFFI (1996) a nanoszűrőre táplált és az elvezetett szűrletben lévő TOC arányának változását vizsgálta. A 60%-a aminosav, 7%-a aldehid, 15 % aromás zsírsav összetétel nem változott jelentős mértékben a szűrés alatt. Kijelentette, hogy nanoszűréssel valóban nagyon jó ivóvizet lehet készíteni.

A nanoszűrés további környezetvédelmi alkalmazása a nehézfémek sóinak kiszűrése (CHIHANI és munkatársai 1999), stabil olaj – víz un. mikroemulziókemulziók szétválasztása (DUCOM és munkatársai 1999). Az élelmiszeriparban a különböző egyszerű (glükóz, fruktóz) és összetett cukrok (szacharóz, laktóz) kiszűrésére, híg cukor – és gyümölcslevek töményítésére (JUERY és mtsai 1999) használják és előrehaladás várható a gyógyszeripari alkalmazásokban is.

2.3.1.4 Reverz ozmózis (RO)

ZHU és mtsai (1995) víz membránszűrése során kialakuló eltömődést vizsgálták. Az eltömődés az ionerosság növelésével és természetesen a kezdeti koncentráció növelésével no. A mérés során a $Re=300$, $5,6 < pH < 6$, a hőmérséklet $22^{\circ}C$ volt. Az eltömődés, az un. fouling csökkenthető a permeáció csökkentésével, vagy más hidrodinamikai eljárással. A szokásos RO keretek között azonban nem lehet megszüntetni vegyszerek adagolásával, mert a nagy nyomás különbség a membrán felületéhez szinte oda ragasztja a polarizációs réteget.

A Texaco cég San Ardo olajmezőin fejlesztett ki az olajmezők sós víz kezelésére reverz ozmózist alkalmazó eljárást. A víz 75 %-ának kinyerése sikerült. (TAO és mtsai 1993)

Kínában - Xi'anban, Shaanxi tartományban – 1992-ben létesítettek reverz ozmózison alapuló víztisztító berendezést polgári és ipari felhasználásra. 1996-ra a rohamosan elterjedt, a reverz ozmózisos vízkezelő berendezések 20%-a családi berendezés lett. (MOGOLLON 1997)

A fertőtlenítési melléktermékek kezelésének, a természetes szerves vegyületek (NOM) eltávolításának és a réz, az ólom, a szintetikus szerves anyagok és a zavarosság határérték alá történő csökkentésére vonatkozó amerikai ivóvíz védelmi törvény, és a felszíni vizek kezelésére vonatkozó szabványok betartásának egyik módja kis méretű berendezések esetében a reverz ozmózison alapuló készülékek. (RAYZMAN 1997)

A reverz ozmózis elonyei miatt egyre elterjedtebb az ivóvíz kezelésben, az eljárás határát csak a bioszennyeződés mértéke, illetve a víz szennyezettségének mértéke szabja meg. Ez az un. biofouling elkerülése két módon lehetséges: megelőzés fertőtlenítő szerek folyamatos adagolásával, vagy szakaszos üzemeltetéssel, utókezeléssel eltávolítani. (SINGER 1997)

A Colorado állambeli Los Animas településen különösen nagy problémát jelent a víz keménysége. A város vezetősége az RO eljárás mellett döntött. A jelenlegi félüzemi mérések a legoptimálisabb technológia kidolgozását célozták meg. (CRESS 1997)

A vízkezelő reverz ozmózis berendezések vizsgálata során sok változót kell vizsgálni, melyet a szerzők egyetlenre redukáltak: a normalizált szűrlet áramra. Ezt a pillanatnyi szűrlet térfogatáramából származtatta, a transzmembrán nyomás, a hőmérséklet és a membrán tulajdonságainak ismeretében. (LUECK 1996)

Általánosságban elmondható, hogy a membránszeparáció az utóbbi tíz évben a legdinamikusabban fejlődő szeparációs művelet. Élelmiszeripari alkalmazása elsősorban azért terjedt el, mert anyagkímélő "hideg" művelet, amely lényegesen gazdaságosabb a hagyományos szétválasztó műveleteknél (pl. bepárlás, rektifikálás, stb.).

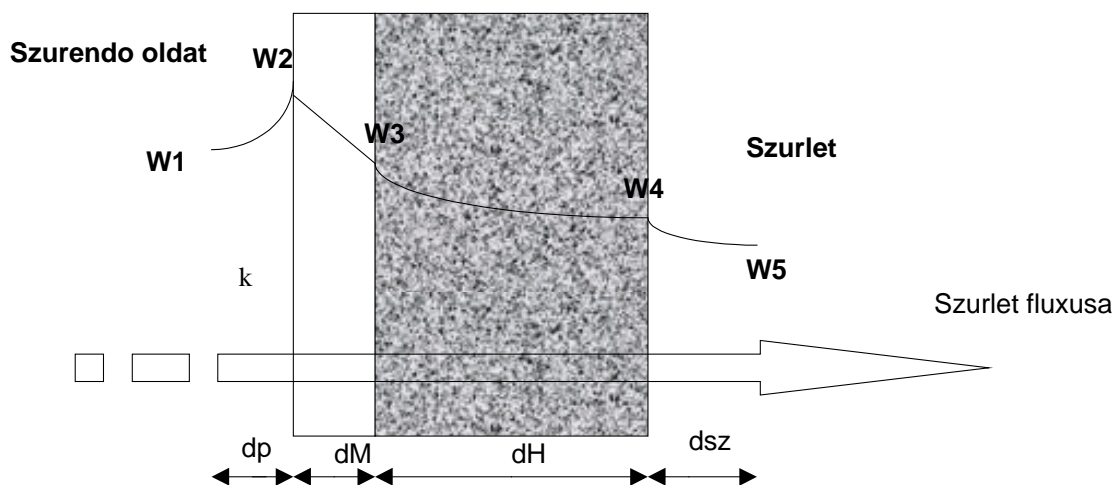
Az irodalom alapján elmondható, hogy a nanoszűrés nagyon „fiatal” membránsűrés, hiszen a nyolcvanas évek végén említette meg ERIKSSON, hogy egy érdekes, általa néha hibrid membránnak nevezett területet találtak, amely többértékű ion visszatartására alkalmas, és mind az ultra- mind a reverz ozmózis szűrésre hasonlít. (1988). Még az évtized közepén sem kategorizálták egyértelműen, mert vagy meg sem említették, vagy nem ezen a néven hivatkoztak az eljárásra.

A membránsűrés vízkezelésre történő alkalmazása az utóbbi évek műszaki fejlődésének köszönhetően szép ívet futott be, hiszen eleinte gazdaságtalannak minősítették, később csak kis üzemek esetében javasolták. Vízkezelésre a reverz ozmózist már az évtized elejétől ipari méretekben alkalmazták. A nanoszűrés alkalmazására vízkezelésre, ahogy maga az eljárás, szintén a kilencvenes évek közepétől jelentkezik az irodalomban. Az arzén mentesítésére pedig az elmúlt két évben történtek nanoszűrés mérések.

2.5 Nanoszurés modellezése

A membránon történő anyagtranszport leírása RAUTENBACH alapján. (1996)

2.1. ábra A membránon történő anyagtranszport

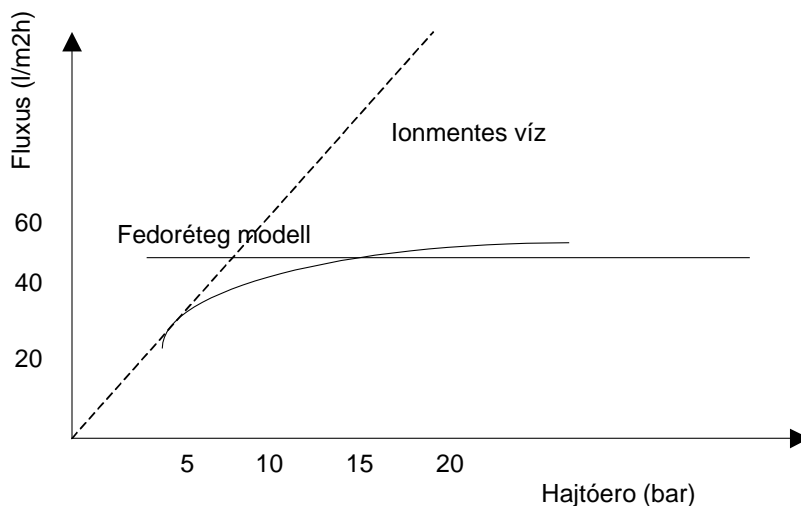


Esetünkben a tartály oldalon van a szurni kívánt oldat. A foáramban az oldat koncentrációja w_1 . Ez a koncentráció növekszik a membrán falához közeledve. Itt egy ún. polarizációs réteg alakul ki, melynek vastagságát d_p -vel jelöltem. A membrán falánál a szurendo anyag koncentrációja w_2 . Az aktív membránon történik a szurés, a membrán vastagságát d_m -mel jelöltem. A szurés legnagyobb része ezen a felületen történik. A nanoszurés esetében a membrán határozza meg az anyagátadást. Az anyagátadási együtthatót k -val jelöltem. A szurlet koncentrációja w_3 . A membrán következő rétege az ún. hordozó réteg, mely általában porózus, és alapvetően a membrán mechanikai alátámasztása a feladata. Esetlegesen itt is van koncentráció csökkenés, a membrán alján tehát a koncentráció w_4 . A szurlet oldalán is megfigyelhető egy bizonyos koncentráció növekedés, a falhoz közeledve. A szurlet foáramában a koncentráció w_5 .

Porózus membránok alkalmazásakor, mint ultra- és mikroszurés esetében megfigyelhető, hogy nem a membrán határozza meg az anyagátadást. Ekkor ugyanis a fluxus nagy és így nagy keringtetési sebesség ellenére is olyan nagy mérvű koncentráció polarizáció alakul ki, amely gyakorlatilag egy fedoréteg kialakulását jelenti. Itt tehát nem egyedül a membrán, hanem a membrán és a fedoréteg együttesen határozza meg az anyagátadást, pontosabban a fluxust. Ezt hívják fedoréteg kontrollálta anyagátadásnak.

Ha ábrázoljuk a hajtóero függvényében a fluxust, egy érdekes tartományt figyelhetünk meg:

2.2. ábra Fluxus a hajtóero függvényében



A fluxus a hajtóero növekedésével nem nő lineárisan, hanem elhajlik. Ennek a tartománynak a leírására RAUTENBACH és Matsui az ún. ozmotikus nyomás modellt hozták létre. (1997)

A fluxust a reverz ozmózis szűrés leírásával analóg módon a következőképpen határozták meg:

$$J_p = \frac{\Delta P - \Delta \Pi_w}{R_M} \quad (2.1.)$$

Ahol $\Delta \Pi_w$ az ozmotikus nyomás különbséget jelöli:

$$\Delta \Pi_w = \Pi_{w2} - \Pi_{w5} \quad (2.2.)$$

, azaz a membrán belső falánál lévő koncentrációjának és a szűrletben lévő koncentrációjának ozmotikus nyomás különbsége a $\Delta \Pi_w$. Ha a $\Pi_{w5} \approx 0$ (szűrlet koncentrációja elhanyagolható a membrán falánál lévő koncentrációhoz képest), akkor $\Pi_{w5} \approx 0$ is, így $\Delta \Pi_w = \Pi_{w2}$

A 2.1 ábrán látható a membrán falánál lévő megnövekedett koncentráció okozza azt a hajtóero csökkentést, az ozmózis jelenség révén, melynek koncentráció függése:

$$\Pi_w = a \cdot w_2^n \quad (2.3.)$$

A w_2 a fent említett membrán fal melletti koncentrációját jelöli, és meghatározása az alábbi egyenletből lehetséges:

(2.4.)

$$w_2 = w_1 \cdot e^{\frac{J_p}{k}}$$

Mindezt visszahelyettesítve az (2.1.)-be, adódik:

$$J_p = \frac{\Delta P - a \cdot \left[w_1 \cdot e^{\frac{J_p}{k}} \right]^n}{R_M}$$

(2.5.)

A k a fent említett anyagátadási tényező és számítása kritériális egyenletekből viszonylag egyszerűen megoldható.

BENITEZ és munkatársai az alábbi modellt alakították ki erre a tartományra (1995):

$$J = \frac{\Delta P - \sigma \cdot \Delta \pi}{\eta \cdot (R_M + R_p)}$$

(2.5.)

- ?P a szurás hajtóereje (Pa)
- s anyag és koncentráció függő állandó
- ?p az ozmotikus nyomásesés (Pa)
- η az oldat viszkozitása (Pa·s)
- R_M a membrán ellenállása (1/m)
- R_p a szurás során kialakuló polarizációs réteg ellenállása (1/m)

Amennyiben az ozmotikus hatás elhanyagolható, úgy a t idő alatt kapott szurletre felírhatjuk:

(2.6.)

$$t = \frac{\eta \cdot c_t \cdot r_f}{\Delta P \cdot c_f} \cdot \left(\frac{V_p}{A} \right)^2$$

- c_t az oldat koncentrációja a tartályban (tö %)
- c_f az oldat koncentrációja a membrán felületén (tö %)
- r_f a membrán szilárd frakciókra vonatkozó visszatartása (dim. mentes)
- V_p a t idő alatt kapott szurlet (m^3)
- A a membrán felülete (m^2)

A Rautenbachék által felállított modell előnye, hogy a szurás közben kialakuló polarizációs réteg ellenállását nem kell külön mérésekkel meghatározni, és az anyagátadással szoros összefüggésbe hozza a fluxust. Az anyagátadást leíró kritériális egyenleteken keresztül, melyek

tartalmazzák az áramlási viszonyokat leíró Re számot, az áramlási, hidrodinamikai viszonyokat is szemléletesen tartalmazza.

3. CÉLKITUZÉSEK

A szakirodalom feldolgozása alapján méréseimet az alábbi két tényre alapoztam.

- A jelenleg alkalmazott arzénmentesítési eljárások közös vonása, hogy a mentesítést mindig megelőzi egy oxidációs lépés. Az általam feldolgozott összes ivóvíztisztítással foglalkozó szerző megállapította, hogy az As(III)-hoz képest az As(V) többszörös hatékonysággal távolítható el, függetlenül attól, hogy milyen eljárást alkalmaztak, és függetlenül attól, hogy az arzén milyen szerves, vagy szervetlen formában van jelen a vízben.
- Másik oldalról, membrános kutatók a membránszűrők között a nanoszűrőket, mint a több vegyértékű ionokat jól visszatartó szűrőket tartják számon. A nanoszűrés nagy előnye, hogy olcsó eljárás és kevés hulladékot termel.

Fentiek figyelembe vételével a következő kutatási célokat tűztem ki:

1. Megvizsgáltam azt, hogy a nanoszűrők teljes mérettartományában az As(III) ionok milyen hatékonysággal távolíthatóak el nanoszűréssel, befolyásolja-e az As(III) kiszűrését a műveleti paraméterek változtatása.
2. Meg kívántam mérni azt is, hogy amennyiben oxidálni kell az As(III)-at As(V)-ös állapotra, az oxidálószer megválasztása befolyásolja-e a nanoszűrés hatékonyságát. További célom volt, hogy az As(V) eltávolítására milyen nanoszűrő membránok alkalmasak és milyen műveleti paraméterekkel célszerű és gazdaságos végezni a nanoszűrést.
3. A nanoszűrők ismert tulajdonsága, hogy a kétértékű fémionokat jobban kiszűrik, mint az egyértékűeket. Mivel a kútvizek nagyszámú különböző értékű iont tartalmaznak, kísérleti eredményekkel kívántam meghatározni a kationok visszatartási sorrendjét.
4. Célul tűztem ki annak kísérleti meghatározását is, hogy modell elegyeket alkalmazva az egyes ionok egyedi visszatartását hogyan

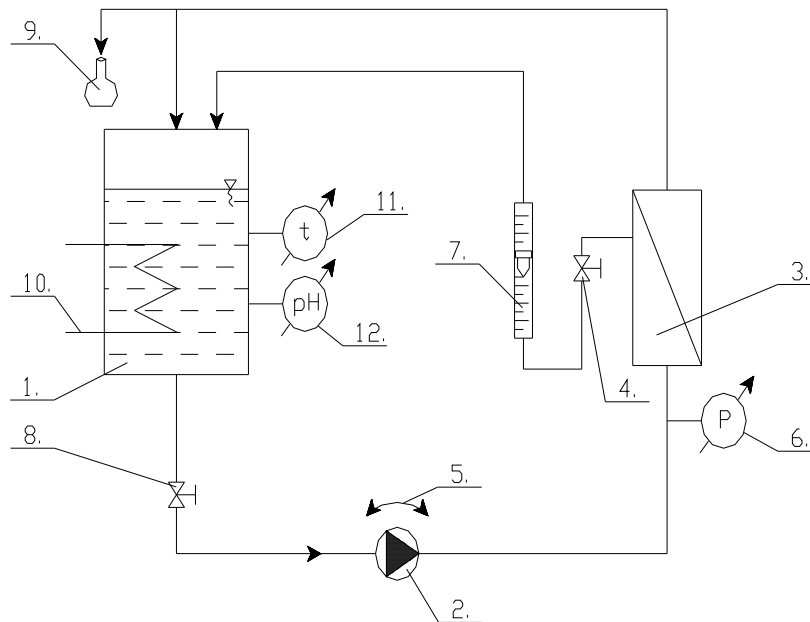
befolyásolják a muveleti paraméterek, illetve az egyedi ion visszatartásokat befolyásolja-e más ionok jelenléte. Az eredményeket regressziós egyenletekkel kívántam leírni azzal a céllal, hogy valódi kútvíz ion visszatartása becsülhető legyen.

5. Meg kívántam határozni az egyes membránok fluxusát és ellenállását különböző hőmérsékleteken és pH-értékeken.
6. A nanoszűrési anyagátadás leírására szakirodalmi anyagátadási modell együtthatóit kívántam meghatározni, illetve irodalmi kritériális egyenletek alkalmazhatóságát megvizsgálni (koncentráció lefutás, polarizációs réteg).
7. Végezetül fontosnak tartottam az eljárások gazdaságosságát és a nanoszűrés tervezhetőségét, ezért célul tűztem ki a gazdaságosság elemzését és a méretnövelés alapjainak vizsgálatát.

4. KÍSÉRLETI MUNKA

4.1 Kísérleti berendezés

A mérésekhez a dán gyártmányú DDS Lab20 univerzális membrán szurot alkalmaztam, melyet a 4.1 ábra mutatja:



4.1 ábra A nanoszuro berendezés

- | | |
|----------------------------|----------------|
| 1. Táptartály | 7. Rotaméter |
| 2. Szivattyú | 8. Elzáró csap |
| 3. Membránszuro | 9. Mintavétel |
| 4. Nyomásszabályozó szelep | 10. Hőcserélő |
| 5. Recirkuláció beállítása | 11. Homéro |
| 6. Nyomásméő | 12. pH méő |

A mérések kezdetekor beletöltöttem a szűrendő folyadékot a táptartályba (1). Innen egy dugattyús szivattyú (2) juttatja el a folyadékot a membrán (3) felületére. A szűretet (permeátum) egyes esetekben visszavezetem a táptartályba, máskor pedig elvezetem a rendszerből. A recirkulációs térfogatáramot a szivattyúházon található szabályozó (5) segítségével állítottam be és az értékét a rotaméterrel (7) olvastam le. A nyomást egy nyomásszabályozó szeleppel szabályoztam. A visszamaradó folyadékot (retentátum) a táptartályba vezettem. Az oldat hőmérsékletét a

berendezésbe épített vízutés alkalmazásával tartottam a kívánt értéken. A betáplált oldat pH értékét egy HI 8314 típusú pH mérővel ellenőriztem. A kísérletek előtt és után a berendezést átöblítettem, 10-10 percig desztillált vizet keringtetve a rendszerben. A membránok sóvisszatartását és ioncserélt víz fluxusát rendszeresen ellenőriztem. Amennyiben az ioncserélt víz fluxusa lényegesen alacsonyabb volt, mint az új membráné, akkor savas, vagy savas / lúgos mosást alkalmaztam a membrán tisztítása érdekében.

4.2 A méréshez felhasznált anyagok

4.2.1 A mérésekben alkalmazott membránok

A mérésekhez kör alakú, 180 cm² hasznos felületű lapmembránokat használtam, amelyeket 300 baros hidraulikával rögzítettem. A melléklet 7.5. Táblázata tartalmazza a vizsgált membránok paramétereit. Az alkalmazott membránok reprezentálják a nanoszűrés teljes spektrumát. (Valójában mindkét szomszédos – ultraszűrés, reverz ozmózis - tartományba átnyúl.)

4.2.2 A modell kísérletekben alkalmazott anyagok

A modell kísérletekben adagolt anyagok mennyisége egy átlagos kútvíz adatainak megfelelő dózisek, melyeket a 4.1 táblázat tartalmazza:

4.1 Táblázat A modell kísérletekben adagolt anyagok mennyisége

Anyag	Mennyiség	Forma
As	0,2 mg/L	As ₂ O ₃
Zn	0,6 mg/L	ZnSO ₄
Mg	60 mg/L	MgSO ₄

4.2.3 A valódi vízzel végzett kísérletekben felhasznált víz

A valódi vízzel végzett kísérleteknél a minta a Szigetvíz Kft. tulajdonába tartozó, 80 m mély gyöngyfai kútból származott és az arzéntartalma változó volt, 15 és 200 µg/L között ingadozott. A Szigetvíz Kft. – által hetente elvégzett analízis listát mutat a 4.2 Táblázat.

4.2 Táblázat Gyöngyfai kútvíz általános analízise

			mg/L	
Szín	Enyhén opálos	Na ⁺	136.62	
Szag		K ⁺	0.66	
PH	7.37	NH ₄ ⁺	0.24	
Levego hőmérséklete		°C	Fe ⁺⁺	0.57
Víz hőmérséklet	14.5		Mn ⁺⁺	0.03
Lúgosság m-szám	8,79	mmol/L	Ca ⁺⁺	35.73
p-szám			Mg ⁺⁺	15.8
Savasság	0,31	mg/L	As ppb	214
Oldott O ₂			NO ₃ ⁻	
Oxigénfogyasztás	1,87		NO ₂	
Szabad CO ₂			SO ₄ ²⁻	
Kötött CO ₂	197		S	
Mészre agresszív CO ₂			Cl ⁻	41.7
ÖK	86.45		CaOmg/L	F ⁻
Fajlagos vez. kép.	789	µS/cm	HCO ₃ ⁻	547
Össz. Levego anyag			PO ₃ ⁻	0.57

4.2.4 A minták kezelési módjai

Az arzén kísérletekkel kapcsolatosan, az arzén meghatározásnál ügyelni kell arra, hogy az arzén tartalom összetétele változik a víz minták tárolása során hiszen a As(III) aránya csökken. A változás megakadályozható, illetve csökkenthető különböző eljárásokkal. A leghatékonyabb konzerválás az ionmentes víz aszkorbinsavas oldatának adagolása. (EDWARDS és mtsai 1998) A As(III) és As(V) arányának megőrzése céljából a kútvizet aszkorbinsavval tartósítottam.

Az As(III) és As(V) eltérő adszorpciós tulajdonságai miatt oxidáló szereket is alkalmaztam: kálium-permanganátot és hidrogén-peroxidot. Az oxidálószeres As (III) oxidálásának hatékonyságának vizes körülményeit BORHO vizsgálta könyv formájában is megjelent PhD munkájában. (1996) Az oxidáló szerek kiválasztása, valamint az adagolási mennyiségek meghatározása ezen munka alapján történt.

BORHO által vizsgált víz egy bajorországi kútvíz, melynek paraméterei az arzén tartalmától eltekintve gyakorlatilag megegyeztek az általunk vizsgált gyöngyfai kútéval.

4.3 Táblázat A BORHO által és általam vizsgált víz paramétereinek összehasonlító táblázata

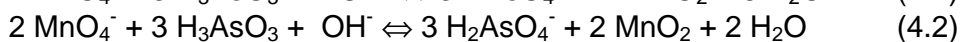
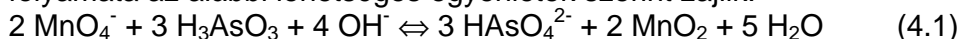
		Gyöngyfai kútvíz	Bajor kútvíz
As	µg/L	214	25
Na ⁺	mg/L	137	14-16
Fe ⁺⁺	mg/L	0,57	0,6-0,8
Mn ⁺⁺	mg/L	0,03	0,03

Ca ⁺⁺	mg/L	35,7	25-35
Mg ⁺⁺	mg/L	15,8	21
PH		7,37	7,3-7,4
Vízhomérséklet	°C	14	11
Lúgosság m-szám	mmol/L	8,79	5,6-6,0
Oxigénfogyasztás	mg/L	1,87	2
Fajlagos vezetőképesség	μS/cm	789	570

Az alábbiakban ismertetem a munkám számára lényeges BORHO eredményeit.

4.2.4.1 Az arzén oxidálása kálium-permanganáttal

A szilárd halmazállapotú káliumpermanganát (KMnO₄), labor körülmények között jól és pontosan adagolható. Az As (III) per-manganátos oxidációs folyamata az alábbi lehetséges egyenletek szerint zajlik:



BORHO mérései szerint egy mol kálium-permanganát másfél mol As (III)-at alakít As (V)-é. A reakció idobeli lefutása a pH csökkentésével lassul: $t_{\text{pH}=7,8}=0,5$ sec. az összes redukált arzén oxidált formába alakítása, ám savasabb közegben a reakció idő kb. a háromszorosára nőtt: $t_{\text{pH}=6,00}=1,5$ sec. A mérés során kútvízbe adagoltak 87 μg/L As (III)-at és 45 μg/L Mn-t tartalmazó KMnO₄-et. BORHO mérései szerint a kálium-permanganát által a vízben előforduló anyagok az alábbi sorrendben oxidálódnak:

As (III) > Fe (II) > Mn (II) > Összes szerves szén

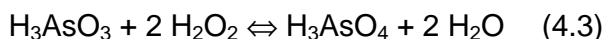
Ez azt jelenti, hogy az arzénra számolt oxidáló szert feleslegben adagolva, az arzén átalakul As (V)-é, ha megfelelő reakció időt biztosítunk. A reakció idő pedig laboratóriumi körülményekhez képest kicsi. Én az oxidáló szer beadagolása után 10 percet kevertem az oldatot.

Az As koncentráció nem érte el a 300 μg/L egyetlen vízmintában sem. A KMnO₄ adagolási mennyiségét ebből a tényből kiindulva határoztam meg: Ehhez 200 μg/L Mn szükséges, amely 578,18 μg/L KMnO₄ beadagolását jelenti. Én biztonsági okokból 2mg/L (majdnem négyszeres mennyiség a szükségeshez képest) kálium-permanganátot adagoltam a modell oldatok esetében és a valódi kútvízes kísérletekben is.

4.2.4.2 Az arzén oxidálása peroxiddal

A hidrogén-peroxid (H₂O₂) üzemi, ipari körülmények között elonyösen alkalmazható folyékony állapota miatt, mert pontos adagolása

membránszivattyúval egyszerűen kivitelezhető. A sztöchiometriai mennyiségeket az alábbi egyenlet szerint lehet meghatározni:



BORHO szerint azonban a még nagy feleslegben alkalmazott hidrogén-peroxid is csak napok alatt alakítja át teljesen a vízbe adagolt As (III)-at As (V) állapotra. Mérései szerint egy hét reakció idő, amely biztonságosan elegendő. 87 µg/L As(III)-hoz adagolt 5 mg/L hidrogén-peroxidot. Ebben a kísérletben ioncserélt vizet alkalmazott.

A reakció sebessége nagyság rendekkel nő, ha Fe²⁺ ion is jelen van: 87 µg/L As(III)-hoz adagolt 0,8 mg/L Fe(II) 32 másodperc alatt alakította át teljesen az As (III)-at. (A reakció körülmények: pH=7,1, T=10°C)

A hidrogén-peroxidos átalakítás sebességét az UV besugárzás szintén jelentősen növeli. 87 µg/L As(III)-hoz 0,8 mg/L Fe(II)-t adagolva és UV (az UV lámpa spektruma 190 ≤ λ ≤ 230 nm) besugárzást egyszerre alkalmazva 4 másodpercre csökkentette az reakció idejét. (A reakció körülmények: pH=7,1, T=10°C)

A fenti reakció egyenlet alapján 300 µg/L arzén teljes oxidációjához 272 µg/L peroxid szükséges. Biztonsági okokból a 30 mg/L peroxidot adagoltam mind a modell oldatokhoz, mind a valódi vízbe. A reakció idejének ismeretében az adagolást követő hetedik napon végeztem méréseket. A valódi vízben jelenlévő Fe(II) gyorsítja a reakciót, de valódi víz kezelésekor is vártam egy hetet a reakció biztonságos lezajlásának érdekében.

A hidrogén-peroxidos oxidálást az indokolja, hogy megbizonyosodjunk arról, hogy a kálium-permanganátos oxidálás során kialakuló mangándioxid adszorbeálja az arzént és membránszuréssel a partikuláris mangán-dioxidot távolítjuk el, avagy valóban az As (V)-öt szurjuk ki.

4.3 A mérési módszerek

Az vizsgált ionok (Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, B, Si) koncentrációját a betáplált oldatban és a permeátumban a Kertészeti és Élelmiszeripari Egyetem Kémia és Biokémia Tanszék laboratóriumában és Indukív Csatolású Plazma (ICP) módszerrel határozták meg, valamint az As, Mn, Fe koncentrációjának meghatározása Szigetváron, a Szigetvíz kft. laboratóriumában grafitkemencés Atomabszorpciós Spektroszkópia (AAS) módszerével történt.

4.4 Kísérleti terv

4.4.1 A nanoszűrés teljes tartományának feltérképezése arzén visszatartás szempontjából modell oldatokkal

Az első részében megvizsgáltam az arzénvisszatartásának lehetőségét különböző nanoszűrők alkalmazásával, valamint kiválasztottam ezek közül az arzén visszatartására optimális membránokat. Az alábbi táblázat a kísérlet során változtatott paramétereket tartalmazza.

4.4 Táblázat A változtatott paraméterek

Membrán típusa	K-5
	K-21
	DESAL D5
	NF-45
	UTC-60
Oxidáló szer	TFCS
	Nincs
	Káliumpermanganát
	Hidrogénperoxid

Továbbá megvizsgáltam két, a vízben általánosan előforduló fém szűrési lehetőségét és vizsgáltam, hogyan befolyásolják az arzén visszatartását. A magnéziumot, mint a vízkeménységet befolyásoló fémet és egy a periódusos rendszerben az arzénhez közel eső fémet, a cinket vettem górcső alá.

4.4.2 Az arzén visszatartásra alkalmas nanoszűrők vizsgálatai

E kísérlet sorozatban megvizsgáltam a kiválasztott membránok viselkedését az arzén eltávolításával és víz kezelésével kapcsolatos műveleti és környezeti paraméterek megváltozásának függvényében. A vizsgálatok tárgyául modell oldatok szolgáltak.

A Zn és a Mg vizsgálata lehetővé tette az arzén visszatartások karakterizálását elsőfokú regressziós függvények felállítását után.

4.5 Táblázat Környezeti paraméterek és szintjeik

I. Környezeti paraméterek	
Hőmérséklet	10 °C
	20 °C
	30 °C
PH	5,00
	7,00
	9,00

4.6 Táblázat Muveleti paraméterek és szintjeik

II. Muveleti paraméterek	
Membrán típusa	ROPUR-UTC 60
	DESAL D-5
Transzmembrán nyomásesés	5 bar
	10 bar
	15 bar

4.4.3 Valódi kútvízzel végzett kísérletek

E sorozatban az arzén valódi kútvízből történő eltávolítását vizsgáltam, mely mérés a kiválasztott nanoszuro tartományban folyt és lehetőséget adott az ipari méretű megvalósítás problémáinak előrejelzésére.

A kísérletsorozat továbbá biztosítja az elméleti modellek vizsgálatát valódi körülmények között.

4.7 Táblázat Változtatott paraméterek

<i>Muveleti paraméterek</i>	
Membrán típusa	NF-45
	DESAL D-5
Recirkulációs térfogatáram	300 L/h
	400 L/h
Transzmembrán nyomásesés	5 bar
	10 bar
	15 bar

4.5 A membránszurést jellemző paraméterek számításai

A membrán ásványi anyag **visszatartását** ARGO (1990) alapján a következő képlet segítségével számítottam ki.

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_R}\right) * 100 \quad [\%] \quad (4.4)$$

Ahol:

- C_p \Rightarrow az ion koncentrációja a szurletben
- C_R \Rightarrow az ion koncentrációja az oldat fotömegében
- R \Rightarrow a membrán visszatartása a vizsgált ionra nézve.

A szurletteljesítményt, azaz a **fluxust** méröhenger és stopper óra segítségével mértem és a (4.5)-es képlet alapján számoltam.

$$J_v = \frac{V}{A_{membrán} \cdot t} \quad \left[\frac{L}{m^2 h} \right] \quad (4.5)$$

Ahol:

- V \Rightarrow a méröhenger térfogata [L]
- $A_{membrán}$ \Rightarrow a membrán felülete [m^2]
- t \Rightarrow a méröhenger megtelésének ideje [h]

5. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK

5.1 A nanoszűrés teljes tartományának feltérképezése arzén visszatartás szempontjából modell oldatokkal

5.1.1 Arzén visszatartás

A különböző nanoszűrő és reverz ozmózis membránokat a gyártók többek között a NaCl visszatartásával jellemzik. A mérések során nagyon hamar kiderült, hogy a só visszatartásának növekedésével az As(III) visszatartása alig nő. Amint oxidációra került a sor függetlenül attól, hogy az oxidálószer káliumpermanganát, vagy peroxid volt, az arzén eltávolítás, pontosabban az As(V) eltávolítása jóval hatékonyabb lett.

A kísérletsorozat célja a nanoszűrő membránokon az As(III) és As(V) szűrhetőségének megállapítása, valamint az oxidálószer visszatartásra gyakorolt hatásának vizsgálata.

Változtatott paraméterek: membrán típusa, és az oxidálószer.

Mért paraméterek: a szűrlet As tartalma.

A mérés során állandó, nem változtatott beállítások: $T=20^{\circ}\text{C}$, $p=10$ bar, recirkulációs térfogatáram = 300 L/h, az ioncserélt vízbe mért As(III) mennyisége: $w_1=200 \mu\text{g/L}$.

A mérési eredményeket a 5.1.1. ábra mutatja. As (III)-at a vizsgált membránok 10-40 %-ban tartják vissza. Megállapítottam, hogy nanoszűrővel csak az As (V) távolítható el megfelelő mértékben, azaz csak As(V) esetben értem el 90% feletti a visszatartást. Amennyiben az oldatban As(III) formában van jelen az arzén, úgy szükséges az oxidáció. A káliumpermanganátos (KMnO_4) oxidáció 2-5%-kal hatékonyabb, mint a peroxidos (H_2O_2). Ennek okát az 5.2 fejezetben leírt kísérlet sorozatban sikerült megállapítani, melynek keretében vizsgáltam a pH-nak a visszatartásra gyakorolt hatását.

5.1.2 A nanoszűrők fluxusa és a megfelelő membránok kiválasztása

A kísérletsorozat célja az arzén szűrésére alkalmas nanoszűrő membránok kiválasztása.

Változtatott paraméterek: membrán típusa.

Mért paraméterek: a fent leírt kísérlet sorozat egyes beállításai előtt az öblítő – ionmentes - víz szűrletének fluxusa. (Ez egyben a membrán szakadás mentességének a megállapítása is, melyet minden alkalommal elvégeztem a különböző új beállítások mérése előtt.)

A mérés során állandó, nem változtatott beállítások: $T=20^{\circ}\text{C}$, $p=10$ bar, recirkulációs térfogatáram = 300 L/h.

Amennyiben a 5.1.1. ábrán összevetjük a fluxust a visszatartásokkal, azonnal adódik a nanoszurok kiválasztása kapcsán a tartomány középe-felső határa. A Desal D5 membránnál a csökkenő fluxus mellett az arzén visszatartása már a 90% felett volt. (A K5-ös membrán inkább ultraszuroknek minősíthető, a TFC üzemeltetése pedig gyári adatai alapján már a reverz ozmózis műveleti tartományába sorolható.)

Ezek alapján tehát eldöntöttem, hogy továbbiakban a Desal D-5, NF 45 és az UTC-60 típusú membránokat vizsgálom meg tüzetesebben.

5.1.3 Magnézium és Cink visszatartására

Az arzén visszatartását befolyásoló tényezők között az egyéb fémeket is megvizsgáltam, nevezetesen a magnézium és a cink visszatartását.

A kísérletsorozat célja a nanoszuro membránokon a Mg és a Zn szűrhetőségének megállapítása.

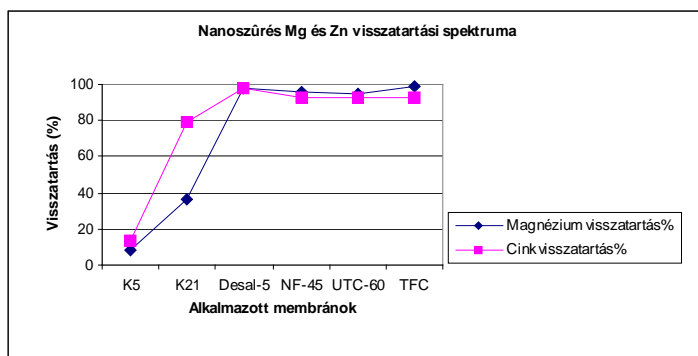
Változtatott paraméterek: membrán típusa.

Mért paraméterek: a szűrlet Mg, illetve Zn tartalma.

A mérés során állandó, nem változtatott beállítások: $T=20^{\circ}\text{C}$, $p=10$ bar, $\text{pH}=7$, recirkulációs térfogatáram = 300 L/h, az ioncserélt vízbe mért Mg mennyisége: $w_1=60$ mg/L, illetve az ioncserélt vízbe mért Zn mennyisége: $w_1=0,6$ mg/L.

A nanoszűrés a többértéku ionokat valóban jól visszatartja.

5.1.2. Ábra A Mg és Zn visszatartási spektruma



A K5-ös membrán- melynek NaCl visszatartása 5%- mind a Mg-ot mind a Zn-et 10%-osan tartja vissza. A K21-es membrán (NaCl visszatartása a gyártó adatai alapján 21 %) míg a magnéziumot csupán 36,7%-osan tartja vissza, a Zn-et már majdnem 80%-osan, a következő membránok pedig már mind a kettőt 90%-osan visszatartják (5.2 ábra). Ez a mérés sorozat alátámasztotta az 5.1.2 pontban leírt, a membránok kiválasztására vonatkozó megállapításokat: a nanoszűrés középso-felső tartománya alkalmas a többértéku ionok szűrésére.

5.1.4 Magnézium és Cink hatása az arzén visszatartására

A következőekben a fémek arzén visszatartásra gyakorolt hatását vizsgáltam.

A kísérletsorozat célja a nanoszuro membránokon az As visszatartását, hogyan befolyásolja a Mg és a Zn: amennyiben javítja valamelyik, vagy mindkét ion, úgy esetleg a korábban elvetett – az ultra szurok tartományához közel eső - K21-es membrán, avagy a tartomány „másik

végén” – a reverz ozmózis osztályába sorolt TFC 2149S membrán alkalmazható As(III) szurására.

Változtatott paraméterek: membrán típusa, nyomás, az As(III) mellett adagolt ion.

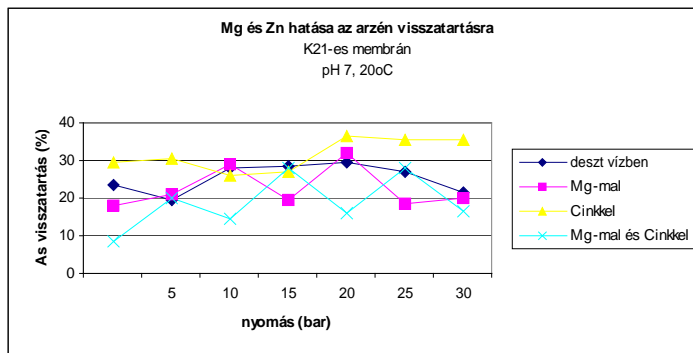
Mért paraméterek: a szurlet As tartalma.

A mérés során állandó, nem változtatott beállítások: $T=20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=7$, recirkulációs térfogatáram = 300 L/h, az ioncserélt vízbe mért As(III) mennyisége: $w_1=200 \mu\text{g/L}$.

A fémek arzén visszatartásra gyakorolt hatását úgy vizsgáltam, hogy mértem az arzén visszatartását tisztán, majd magnéziumot, valamint cinket oldottam az arzénes oldatban és így mértem az As visszatartást, végül az arzén mellett egyszerre volt jelen a magnézium és a cink és így is lemértem a visszatartást.

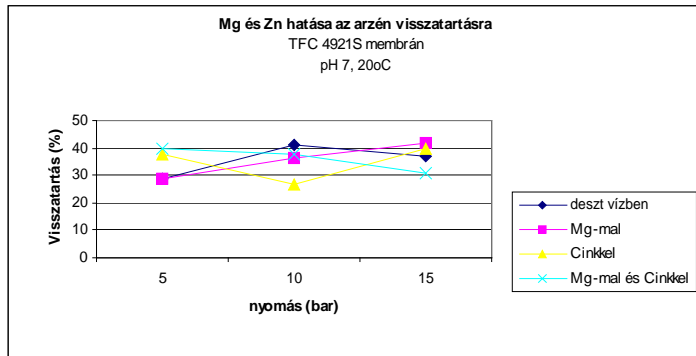
Sem a Zn-nek sem a Mg-nak nem sikerült a nanoszurés egészére általános érvényű hatást megállapítanom.

5.1.3. Ábra Mg és Zn ionok hatása az arzénvisszatartására a K21-es membránon



A nanoszurés felső tartományában (valójában ez már reverz ozmózis) sem találtam az ionoknak semmi fajta hatását az arzén visszatartására.

5.1.4. Ábra Mg és Zn ionok hatása az arzénvisszatartására a TFC4921S membránon



Az arzén visszatartást befolyásoló tényezok közül ezen ionoknak nem tulajdonítottam hatást.

5.2 Az arzén visszatartásra alkalmas nanoszurok vizsgálatai

Ebben a sorozatban az arzén visszatartásokat és a membránok fluxusát vizsgáltam a pH, a hőmérséklet és a nyomás függvényében.

5.2.1. Az UTC-60 membrán

5.2.1.1 As(III) visszatartás

A kísérletsorozat célja az UTC-60 membránon megvizsgálni, illetve számszerűsíteni, hogy az As(III) visszatartását hogyan befolyásolja a pH és a hőmérséklet.

Változtatott paraméterek: pH, hőmérséklet, nyomás.

Mért paraméterek: a szűrlet As(III) tartalma.

A mérés során állandó, nem változtatott beállítások: recirkulációs térfogatáram = 300 L/h, az ioncserélt vízbe mért As(III) mennyisége: $w_1=200 \mu\text{g/L}$.

A konkrét eredményeket a Melléklet 7.10 Táblázata tartalmazza.

A nyomásnak nincsen hatása a visszatartására.

A pH és hőmérséklet hatásának számszerűsítésére végeztem regresszió számítás. Az egyenlet $R(\%) = A + B \cdot (T) + C \cdot (\text{pH})$ típusú egyenlet együtthatóinak az alábbi értékek adódtak, $r^2=0,917$ korrelációs együttható mellett:

$$R(\text{As(III)}) = 15,27 - 0,851 \cdot (T) + 4,075 \cdot (\text{pH}) (\%) \quad (5.2.1)$$

5.2.1.2 As(V) visszatartás

A kísérletsorozat célja az UTC-60 membránon megvizsgálni, illetve számszerűsíteni, hogy az As(V) visszatartását hogyan befolyásolja a pH és a hőmérséklet.

Változtatott paraméterek: pH, hőmérséklet, nyomás.

Mért paraméterek: a szűrlet As(V) tartalma.

A mérés során állandó, nem változtatott beállítások: recirkulációs térfogatáram = 300 L/h, az ioncserélt vízbe mért As(III) mennyisége: $w_1=200 \mu\text{g/L}$, melyet 2mg/L KmnO_4 -gyel oxidáltam.

A konkrét eredményeket a Melléklet 7.11 Táblázata tartalmazza.

A nyomásnak nincsen hatása a visszatartásra.

A pH és hőmérséklet hatásának számszerűsítésére végeztem regresszió számítást, az alábbi eredménnyel.

$$R(\text{As(V)}) = 85,601 - 0,185 \cdot (T) + 1,06 \cdot (\text{pH}) \quad (\text{5.2.2.})$$

Egy nagyságrendű hidrogénion koncentráció csökkenése az As(III) visszatartását 4%-kal, As(V) visszatartását 1%-kal növeli.

Valószínűleg ez magyarázza azt a jelenséget is, hogy a permanganátos oxidáció hatékonyabb volt a peroxidos kezelésnél (5.1 Ábra), hiszen a permanganát adagolásával a pH nem változott, míg a peroxid savas jellegénél fogva határozottan csökkenti a pH-t.

A hőmérséklet növekedésével a visszatartás romlik. Az As(III) visszatartása fokként egy százalékkal, az As(V)-é csupán két tized százalékkal. Azaz ötször inkább hőmérséklet függ az As(III) visszatartása az As(V)-höz képest.

5.2.1.3 Mg visszatartás

A kísérletsorozat célja az UTC-60 membránon megvizsgálni, illetve számszerűsíteni, hogy a Mg visszatartását hogyan befolyásolja a pH és a hőmérséklet.

Változtatott paraméterek: pH, hőmérséklet, nyomás.

Mért paraméterek: a szűrlet Mg tartalma.

A mérés során állandó, nem változtatott beállítások: recirkulációs térfogatáram = 300 L/h, az ioncserélt vízbe mért Mg mennyisége: $w_1=60 \text{mg/L}$.

A konkrét eredményeket a Melléklet 7.12 Táblázata tartalmazza.

A nyomásnak nincsen hatása a visszatartásra.

A fentiekben ismertetett típusú kétváltozós lineáris regresszió eredményei:

$$R(\text{Mg}) = 94,362 - 0,142 \cdot (T) + 0,499 \cdot (\text{pH}) (\%) \quad (5.2.3.)$$

A Mg-mal végzett kísérletek alátámasztották a muveleti (nyomás) és környezeti (pH és hőmérséklet) paraméter/ek visszatartásra vonatkozó hatásainak trendjét.

A Mg ion esetében mért visszatartás értéke meghaladta a 90%-ot a vizsgálati paraméterek valamennyi beállításánál. A legmagasabb mért érték 97% volt.

5.2.1.4 Zn visszatartás

A kísérletsorozat célja az UTC-60 membránon megvizsgálni, illetve számszerűsíteni, hogy a Zn visszatartását hogyan befolyásolja a pH és a hőmérséklet.

Változtatott paraméterek: pH, hőmérséklet, nyomás.

Mért paraméterek: a szűrlet Zn tartalma.

A mérés során állandó, nem változtatott beállítások: recirkulációs térfogatáram = 300 L/h, az ioncserélt vízbe mért Zn mennyisége: $w_1=0,6$ mg/L.

A konkrét eredményeket a Melléklet 7.13 Táblázata tartalmazza.

A nyomásnak nincsen hatása a visszatartásra.

A fentiekben ismertetett típusú kétváltozós lineáris regresszió eredményei:

$$R(\text{Zn}) = 87,88 - 0,263 \cdot (T) + 1,474 \cdot (\text{pH}) (\%) \quad (5.2.4.)$$

A regressziós számítások alapján az együtthatókból látható, hogy a Zn visszatartása majdnem kétszer érzékenyebben függ a hőmérséklettől, és majdnem háromszor érzékenyebben függ a pH-tól a Mg-hoz képest.

5.2.1.5 Fluxus

A kísérletsorozat célja az UTC-60 membránon megvizsgálni, illetve számszerűsíteni, hogy a fluxust hogyan befolyásolja a nyomás, a pH és a hőmérséklet.

Változtatott paraméterek: pH, hőmérséklet, nyomás.

Mért paraméterek: a szűrlet fluxusa.

A mérés során állandó, nem változtatott beállítások: recirkulációs térfogatáram = 300 L/h, a vizsgált oldat: ioncserélt víz.

A fluxust a hajtóero (ebben az esetben a transzmembrán nyomás) és a membrán ellenállásának hányadosaként írtam fel. Az ellenállás bevezetésének az az elonye, hogy a hajtóero bármilyen megváltozásától

függetlenül (pl. ozmotikus hajtóerő csökkenés) a membrán viselkedése pontosan leírható.

$$J_p = \frac{\Delta P}{R_M}$$

(5.2.5.)

Természetesen a pH és a hőmérséklet mellett a nyomásnak is van hatása a fluxusra.

A membrán ellenállásának környezeti paramétereiktől való függését szintén regresszió számítással végeztem:

$$R_M = 0,199 - 0,00435 \cdot (T) + 0,0055 \cdot (\text{pH}) \quad (5.2.6.)$$

5.2.2. A Desal (D-5) membrán

5.2.2.1 As(III) visszatartás

A kísérletsorozat célja az Desal D5 membránon megvizsgálni, illetve számszerűsíteni, hogy az As(III) visszatartását hogyan befolyásolja a pH és a hőmérséklet.

Változtatott paraméterek: pH, hőmérséklet, nyomás.

Mért paraméterek: a szűrlet As(III) tartalma.

A mérés során állandó, nem változtatott beállítások: recirkulációs térfogatáram = 300 L/h, az ioncserélt vízbe mért As(III) mennyisége: $w_1 = 200 \mu\text{g/L}$.

A Desal membrán még jobb visszatartási értékeket adott. A visszatartásra a nyomásnak itt sem volt hatása.

A környezeti tényezők (pH, hőmérséklet) számszerűsítése regresszió analízissel hasonló eredményt hozott, mint az előző membrán esetében.

$$R(\text{As(III)}) = 15,17 - 0,818 \cdot (T) + 4,296 \cdot (\text{pH}) (\%) \quad (5.2.7.)$$

5.2.2.2 As(V) visszatartás

A kísérletsorozat célja a Desal D5 membránon megvizsgálni, illetve számszerűsíteni, hogy az As(V) visszatartását hogyan befolyásolja a pH és a hőmérséklet.

Változtatott paraméterek: pH, hőmérséklet, nyomás.

Mért paraméterek: a szűrlet As(V) tartalma.

A mérés során állandó, nem változtatott beállítások: recirkulációs térfogatáram = 300 L/h, az ioncserélt vízbe mért As(III) mennyisége: $w_1=200 \mu\text{g/L}$, melyet 2mg/L KmnO_4 -gyel oxidáltam.

A kétváltozós lineáris regressziós egyenlet:

$$R(\text{As(V)}) = 93,169 - 0,097 \cdot (T) + 0,625 \cdot (\text{pH}) (\%) \quad (5.2.8.)$$

5.2.2.3 Mg visszatartás

A kísérletsorozat célja a Desal D5 membránon megvizsgálni, illetve számszerűsíteni, hogy a Mg visszatartását hogyan befolyásolja a pH és a hőmérséklet.

Változtatott paraméterek: pH, hőmérséklet, nyomás.

Mért paraméterek: a szűrlet Mg tartalma.

A mérés során állandó, nem változtatott beállítások: recirkulációs térfogatáram = 300 L/h, az ioncserélt vízbe mért Mg mennyisége: $w_1=60 \text{ mg/L}$.

A konkrét eredményeket a Melléklet 7.18 Táblázata tartalmazza.

A fentiekben ismertetett típusú kétváltozós lineáris regresszió eredményei:

$$R(\text{Mg}) = 94,98 - 0,218 \cdot (T) + 0,694 \cdot (\text{pH}) (\%) \quad (5.2.9.)$$

5.2.1.4 Zn visszatartás

A kísérletsorozat célja a Desal D5 membránon megvizsgálni, illetve számszerűsíteni, hogy a Zn visszatartását hogyan befolyásolja a pH és a hőmérséklet.

Változtatott paraméterek: pH, hőmérséklet, nyomás.

Mért paraméterek: a szűrlet Zn tartalma.

A mérés során állandó, nem változtatott beállítások: recirkulációs térfogatáram = 300 L/h, az ioncserélt vízbe mért Zn mennyisége: $w_1=0,6 \text{ mg/L}$.

A Mellékletben közölt adatok alapján elkészített lineáris regressziós egyenlet a következőképpen alakult:

$$R(\text{Zn}) = 86,44 - 0,23 \cdot (T) + 1,784 \cdot (\text{pH}) (\%) \quad (5.2.10.)$$

5.2.2.5 Fluxus

A kísérletsorozat célja a Desal D5 membránon megvizsgálni, illetve számszerűsíteni, hogy a fluxust hogyan befolyásolja a nyomás, a pH és a hőmérséklet.

Változtatott paraméterek: pH, hőmérséklet, nyomás.

Mért paraméterek: a szűrlet fluxusa.

A mérés során állandó, nem változtatott beállítások: recirkulációs térfogatáram = 300 L/h, a vizsgált oldat: ioncserélt víz.

Az alábbi egyenlet adódott a nyomás, a pH és a hőmérséklet hatását figyelembe véve a fluxusra vonatkozó regressziós modell felállításakor:

$$J_p = \frac{\Delta P}{R_M} = \frac{\Delta P}{0,193 - 0,00458 \cdot (T) + 0,011 \cdot (pH)}$$

(5.2.11.)

5.2.3 A két membrán eredményeinek összehasonlítása

BILSTAD és társai (1997) víz ultraszuréssel kapcsolatban azt állapították meg, hogy a fluxus 3 l/m²h-t nő minden °C növekedésével. Én a nanoszurés esetében 1,5 és 2 l/m²h közötti eredményt kaptam mindkét membránál.

A nanoszűrő membrán fluxusának pH érzékenységet tekintve- modell oldatok esetében- kijelenthető, hogy egy nagyságrendnyi hidrogénion koncentráció csökkenésével a fluxus közel négy l/m²h-val csökken.

Az As(III) visszatartása sokkal erősebben függ mind a hőmérséklettől, mind a pH-tól, mint az As(V)-é.

Egységnyi pH növekedés négy százalékkal növeli az As(III), és egy százalékkal az As(V) visszatartását.

A hőmérséklet egy Kelvin fokkal történő növelése 0,8 százalékkal rontja az As(III) visszatartását, és 0,1-0,2 százalékkal az As(V) visszatartását.

A Mg nanoszurását tekintve hasonlóan viselkedett az As(V)-höz, míg a Zn valamivel érzékenyebb a környezeti hatásokra.

Az ionok visszatartását leíró regressziós egyenletek együtthatóit az alábbi táblázatok foglalják össze.

5.2.1 Táblázat Az UTC-60 membrán ion visszatartási képességét leíró egyenletek együtthatói

Ion neve	A / konstans	B / hőmérséklet	C / pH
As(III)	15,27	-0,851	4,075
As(V)	85,601	-0,185	1,06
Zn	87,88	-0,263	1,474
Mg	94,362	-0,142	0,499

5.2.2. Táblázat A Desal D5 membrán ion visszatartási képességét leíró egyenletek együtthatói

Ion neve	A / konstans	B / homérséklet	C / pH
As(III)	15,17	-0,818	4,296
As(V)	93,169	-0,097	0,625
Zn	86,44	-0,23	1,784
Mg	94,98	-0,218	0,694

5.2.3. Táblázat Az UTC-60 és a Desal D5 membrán ellenállását leíró egyenletek együtthatói

Membrán neve	D / konstans	E / homérséklet	F / pH
UTC 60	0,199	-0,00435	0,0055
Desal D5	0,193	-0,00458	0,011

5.2.4 A membránokra vonatkozó egyenletek érvényességi határai

Valódi kútvíz arzénmentesítésének pontosabb megismerése miatt végeztem modell oldatokkal kísérleteket. Az ivóvizet szolgáltató kútvíznek megfelelő mennyiségű ion mennyiséget adagoltam a modell oldatokba. Az ivóvíz szabvány szerinti ion tartalma pontosan meghatározott. Ezt a területet vizsgálva tehát felmerül annak a kérdése: vajon ezek a visszatartási függvények milyen határok között érvényesek, továbbá milyen mértéku besurításig alkalmazhatóak.

A kérdés egyik részének válasza azonnal adódik: az érvényességi határokat a mérési beállítások alkotják, azaz öt és tizenöt bar nyomás között, ötös és kilences pH között, valamint tíz és harminc celsius fok között érvényesek a fent leírt egyenletek.

Felmerül a kérdés: milyen koncentráció határok között érvényesek az egyenletek?

5.2.4.1 Arzénra vonatkozó egyenletek

A kísérletsorozat célja a Desal D5 membránon megvizsgálni, hogy az As(III) visszatartását hogyan befolyásolja a szurendo oldat kezdeti koncentrációja.

Változtatott paraméterek: nyomás, az ioncserélt vízbe adagolt kezdeti arzén koncentráció.

Mért paraméterek: a szurlet arzén tartalma.

A mérés során állandó, nem változtatott beállítások: recirkulációs térfogatáram = 300 L/h, T=20°C, pH=7.

Három nagyságrendet foglalt magába a beállított mérés. A 0,2 mg/L és 20 mg/L értékek között a koncentrációnak nincs hatása a visszatartásra

(5.2.1. Ábra), ebben a koncentráció tartományban érvényes az As(III) visszatartására felállított egyenlet.

A kísérletsorozat célja a Desal D5 membránon megvizsgálni, hogy az As(V) visszatartását hogyan befolyásolja a szurendo oldat kezdeti koncentrációja.

Változtatott paraméterek: nyomás, az ioncserélt vízbe adagolt kezdeti arzén koncentráció.

Mért paraméterek: a szurlet arzén tartalma.

A mérés során állandó, nem változtatott beállítások: recirkulációs térfogatáram = 300 L/h, T=20°C, pH=7. A 0,2 mg/L As(III)-at 2mg/L KMnO₄-gyel, a 20 mg/L As(III)-at pedig 0,2 g/L KmnO₄-gyel oxidáltam.

Az As(V) visszatartására vonatkozó koncentráció határok itt is érvényesnek bizonyultak, azaz nem találtam szignifikáns különbséget a beállított koncentráció értékeken mért visszatartások között.

5.2.4.2 Mg-ra vonatkozó érvényességi határok

A kísérletsorozat célja a Desal D5 membránon megvizsgálni, hogy a Mg visszatartását hogyan befolyásolja a szurendo oldat kezdeti koncentrációja.

Változtatott paraméterek: nyomás, az ioncserélt vízbe adagolt kezdeti magnézium koncentráció.

Mért paraméterek: a szurlet magnézium tartalma.

A mérés során állandó, nem változtatott beállítások: recirkulációs térfogatáram = 300 L/h, T=20°C, pH=7.

Nem tulajdonítható hatás a visszatartásra a kezdeti koncentrációknak magnézium esetében sem. A beállításokból adódóan a Mg visszatartását leíró függvények érvényességi határa: $6\text{mg/L} \leq w_1 \leq 600 \text{ mg/L}$.

5.2.4.3 Zn-re vonatkozó érvényességi határok

A kísérletsorozat célja a Desal D5 membránon megvizsgálni, hogy a Zn visszatartását hogyan befolyásolja a szurendo oldat kezdeti koncentrációja.

Változtatott paraméterek: nyomás, az ioncserélt vízbe adagolt kezdeti cink koncentráció.

Mért paraméterek: a szurlet cink tartalma.

A mérés során állandó, nem változtatott beállítások: recirkulációs térfogatáram = 300 L/h, T=20°C, pH=7.

Nem tulajdonítható hatás a visszatartásra a kezdeti koncentrációknak cink esetében sem. A beállításokból adódóan a Zn visszatartását leíró függvények érvényességi határa: $0,6\text{mg/L} \leq w_1 \leq 60 \text{ mg/L}$.

5.3 Valódi kútvízzel végzett kísérletek

5.3.1 Predikciók és ellenőrzésük

Az előző kísérlet sorozatban körüljártam a nanoszurok modelloldatokkal szembeni viselkedését. A következőkben valódi oldatokat, valódi kútvizet vizsgáltam. A vizsgált membránok természetesen a nanoszűrés azon tartományából kerültek ki, melyről már korábban megállapítottuk, hogy alkalmas az arzén eltávolítására.

5.3.1.1 Arzén visszatartás

A kísérletsorozat célja a Desal D5 membránon megvizsgálni, hogy az arzén visszatartása hogyan alakul valódi kútvizes oldat esetében.

Változtatott paraméterek: nyomás, a gyöngyfai kútvízhez adagolt oxidálószer.

Mért paraméterek: a szűrlet arzén tartalma.

A mérés során állandó, nem változtatott beállítások: recirkulációs térfogatáram = 300 L/h, T=20°C, pH=6,5, illetve peroxid adagolásakor a pH 5,5-re esett. H₂O₂ adagolása: 30 mg/L, KmnO₄ adagolása: 2 mg/L..

A Desal membrán valódi vízzel végzett kísérleteinek eredményeit mutatja az 5.3.1. Ábra. Ugyan az a jelenség ismét megfigyelhető, mint a modell oldatoknál. Az oxidáció elősegíti az arzén eltávolítását, és az oxidáló szerek közül a peroxid savas hatása szintén érvényesül. A kezelés nélküli visszatartások 47% körüli értéke azt sejteti, hogy a vízben foként ugyan As(III) volt jelen, de mellette biztosan volt As(V), ennek pontosítása a már meglévő egyenletekkel elvégezhető:

$$R(\text{As(III)}) = 15,17 - 0,818 \cdot (T) + 4,296 \cdot (\text{pH}) (\%)$$

$$R(\text{As(V)}) = 93,169 - 0,097 \cdot (T) + 0,625 \cdot (\text{pH}) (\%)$$

A mérési körülmények: pH=6,5, T=20 °C

$$47 = x \cdot R(\text{As(III)}) + (1-x) \cdot R(\text{As(V)})$$

A behelyettesítések és rendezés után $x = 0,704$, azaz nagy a valószínűsége, hogy az összes arzén tartalom 70,4%-a As(III).

A módszer tehát lehetővé teszi az As(III) és As(V) arányának gyors becslését.

5.3.1.2 Egyéb ionok visszatartásai

RAUTENBACH (1997) szerint az alábbi néhány kation nanoszurése esetén a visszatartási sorrend (emelkedő sorrendben) a következő: H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} .

Ezeket az ion visszatartásokat a Cu^{2+} ion kivételével meghatároztam, valamint bővítettem a következő fémekkel: Sr, Ba, Mn, Zn, B, Si. (5.3.1. Ábra)

A kísérletsorozat célja a Desal D5 membránon megvizsgálni, hogy a gyöngyfai kútvízben az arzén mellett található fent nevezett, egyéb ionok milyen mértékben szűrhetőek.

Változtatott paraméterek: nyomás, az ioncserélt vízbe adagolt oxidáló szer.

Mért paraméterek: a szűrlet ion tartalma.

A mérés során állandó, nem változtatott beállítások: recirkulációs térfogatáram = 300 L/h, $T=20^{\circ}C$, $pH=7$.

Az egyértelműen kiderült, hogy az első fősorport elemeit valóban gyengébben tartja vissza a nanoszurés, mint a második fősorport elemeit. (Így is jellemzik a nanoszurést: A többszörös ionokat jól visszatartja.)

A kalcium, magnézium, visszatartásokat vizsgálva azt tapasztaltam, hogy mind a két elemet jól tartja vissza (80 – 95%). A nanoszurés tehát az összes keménységet nagymértékben lecsökkenti, egyes esetekben túl lágy vizet kapunk a nanoszurés után.

A mangán visszatartása viszonylag magas (80 – 90%), melynek pedig az a jelentősége, hogy a mangánnal történő oxidáció nem okoz problémát a vízkezelésben, hiszen a szüréssel eliminálható.

A Mn több oxidációs állapotú ion. Az előző mérési sorozatban kiderült, hogy a visszatartás komolyan függ az oxidáltság állapotától, melyet az ICP módszerrel nem lehet megállapítani, így ezekre az ionokra nem tudok általánosságban hasonló kijelentéseket tenni. A többiekre azonban a következő sorrendet állítottam fel a kilenc különböző beállítás adatainak feldolgozása után (Melléklet 7.26 Táblázat):

$R(B) < R(Si) < R(Na) < R(K) < R(Ca) < R(Ba) < R(Sr) < R(Zn) < R(Mg)$

A sorrend megfelel a Rautenbachék által felállítottal, annyiban változott, amennyiben bővült. A nátrium elé került a szilícium, eléje pedig a bór, a kalcium és a magnézium közé ékelődött növekvő sorrendben a bárium, stroncium és a cink. Ez a sorrend érvényes a semleges pH és $20^{\circ}C$ hőmérséklet körüli szűk tartományban, azonos állapotú víz szürése esetén. A többi elem sorrendbe illesztése csak bizonyos feltételek (redox potenciál, oxidáló szer) teljesülése esetén válik lehetővé.

A regressziós egyenletek előjelző pontosságának a meghatározására végeztem el az alábbi számításokat.

Magnézium

T=20°C

pH=6,5

$$R_{\text{Desal membrán}} (\text{Mg}) = 94,98 - 0,218 \cdot (T) + 0,694 \cdot (\text{pH})$$

(%)

R_{Desal membrán} előrejelzés (Mg) = 95,134 %

R_{Desalon mért} = 93,86 %

Cink

T=20°C

pH=6,5

$$R_{\text{Desal membrán}} (\text{Zn}) = 86,44 - 0,23 \cdot (T) + 1,784 \cdot (\text{pH})$$

(%)

R_{Desal membrán} előrejelzés (Zn) = 93,43 %

R_{Desalon mért} = 91,16 %

Az előrejelzések hozzávetőleg 1,5%-ot tévednek. Az általam vizsgált kútvíz mintában nem volt olyan anyag, amely jelentősen befolyásolná (javítaná, vagy rontaná) a különböző fémek visszatartását.

5.3.1.3 A Desal membrán fluxusa valódi víz esetében

A fluxus mérésének az eredményei jelentősen eltérnek az előjelzéstől. A kezelés nélküli és a permanganátos oxidációt követően 20°C-on és 6,5-es pH-n az alábbi táblázat tartalmazza a mért és számított értékek összehasonlítását.

5.3.1. Táblázat Desal D5 membrán fluxusa 6,5-es pH-n

Transzmembrán nyomás (bar)	5	10	15
Mért fluxus (l/m ² h)	25	50	83
Számított fluxus (l/m ² h)	28,92	57,83	86,75

A peroxidos oxidáció esetében a hőmérséklet szintén 20 °C-os volt, de a pH 5,5-re süllyedt:

5.3.2. Táblázat Desal D5 membrán fluxusa 5,5-es pH-n

Transzmembrán nyomás (bar)	5	10	15
Mért fluxus (l/m ² h)	26	55	88
Számított fluxus (l/m ² h)	30,88	61,76	92,65

Ez természetesen nem meglepő, hiszen az ioncserélt oldattal szemben a kútvíz jóval töményebb oldat, amely módosítja a szurést. Ezzel analóg jelenség az alapja a nanoszűrés modellezési folyamatának.

5.3.2 Félüzemi kísérletek

Ez a mérés sorozat az üzemi körülményeket modellezi. Az eddigi mérések pillanatnyi mintavételezésen alapultak és a különböző beállításokat néhány percen belül megváltoztathattuk. Ez a mérés sorozat tehát a besurítás folyamatát vizsgálja az idő függvényében.

Ezen keretek között nyílt lehetőség vizsgálni a recirkulációs térfogat áram, mint műveleti paraméter hatását. A besurítás során a membrán felületén idővel kialakul egy ún. polarizációs réteg, amely növeli a membrán ellenállását, esetenként növeli a visszatartási értékeket és vagy csökkenti a fluxust, vagy megváltoztatja az időbeli lefutását. A recirkuláció sebességét növelve ez a réteg részben lassabban alakul ki, részben pedig kisebb lesz a vastagsága.

5.3.2.1 Arzén visszatartás

Az NF-45 membrán is kereskedelemben kapható membrán. A gyártók üzemi adatai szerint (NaCl visszatartás, fluxus, nyomás-, hőmérséklet- és pH tartás) hasonló az általam már bemért UTC 60 és Desal D5 nanoszűrő membránokhoz.

A kísérletsorozat célja az NF-45 membránon megvizsgálni, hogy a gyöngyfai kútvízben az arzén visszatartása hogyan alakul besurítási körülmények között.

Változtatott paraméterek: recirkulációs térfogatáram, a kútvíz kezelése.

Mért paraméterek: a szűrlet arzén tartalma.

A mérés során állandó, nem változtatott beállítások: $T=20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=7$, $p=5$ bar.

A kísérleteket besurítással végeztem 300 ill. 400 L/h recirkulációs térfogatáramnál. Mértém kezelés nélkül és KMnO_4 -tal oxidált kútvizet (az oxidálás 2mg/L KmnO_4 -gyel történt.)

A besurítás során sem a membránra áramló oldat főáramában, sem a szűrletben nem nőtt jelentősen az arzén koncentráció. (5.3.3. Ábra) Ez arra enged következtetni, hogy jóval nagyobb értéket érhet el a kihazatal. Ennek az a magyarázata, hogy az arzén a polarizációs rétegben dúsul és/vagy a membránon adszorbeálódik, ám ennyi idő alatt kialakuló réteg nem befolyásolja jelentősen sem a membránra áramló oldat főáramában, sem a szűrletben a koncentrációkat, és a későbbiekben láthatóan a fluxust sem.

A mérést közel tíz órán keresztül végeztük. A visszatartás nem változott. Ezek alapján valószínűsíthető, hogy valódi körülmények között is megfelelően fog működni a membrán.

A **kezelés**nek, pontosabban az oxidációnak egyértelműen hatása van az eljárásra, mely az előzők alapján egyáltalán nem meglepő.

A **recirkuláció**, mint műveleti paraméter hatása mérhető volt. A Re szám növelésével javul az anyagátadás, így az arzén átjutása is. Ezen eredmények számszerűsítését a későbbiekben, a modellezés keretében végeztem el.

5.3.2.2 Fluxus

A fluxust leíró adatokat a melléklet 7.30-as Táblázata tartalmazza. A tíz órás mérések alatt alig csökkent és a lefutása lineárisnak tekinthető.

A **recirkulációnak** határozottan hatása van a fluxusra. Ennek tehát az az oka, hogy a nagyobb keringtetési sebesség esetén nem tud olyan gyorsan vagy olyan vastag réteg kialakulni, mint a kisebb keringési sebesség esetén. Ezt a réteget a modellezés során pontosan meghatároztam.

A **kezelések**nek ebben az esetben nem volt érzékelhető hatása, hiszen nem alkalmaztunk peroxidot, mely a pH-t befolyásolta volna és egyben a fluxust. A kezelés nélküli és a permanganátos víz pH-ja pedig azonos.

5.4 A nanoszúrás anyagátadási folyamatainak modellezése

Az eddigi kísérletek segítettek felderíteni, hogy a kútvizet nem lehet csak oldószernek tekinteni, bár kis koncentrációjú, de valódi oldatként kell kezelni.

A fluxus előre jelzése modell oldatok alapján viszonylag pontatlan volt. A jelenséget leíró módszert kellett tehát keresni, amely a nanoszúrás sajátosságait jobban árnyalja.

Az Ozmotikus nyomás modellt választottam, mely egyrészt szemléletesen, másrészt pontosan írja le ezt a tipikusan nanoszúrési jelenséget.

5.4.1 A k anyagátadási együttható meghatározása

A kritériális egyenlet kiválasztásában figyelembe kell venni a Re számot (lineáris vagy turbulens áramlás), és a geometriai alakzatot. A kísérleti berendezés geometriai jellemzői alapján a következő képpen számítható a sebesség, illetve a Re szám 20°C-on:

$$d_e = 0,0002 \text{ m}$$

$$\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$$

$$\mu = 10^{-3} \text{ Pas}$$

$$v = 0,4 \text{ m/s} \quad 300 \text{ l/h-ás recirkuláció esetén}$$

$$v = 0,53 \text{ m/s} \quad 400 \text{ l/h-ás recirkuláció esetén}$$

$$Re = d \cdot v \cdot \rho / \mu = 80 \quad 300 \text{ l/h-ás recirkuláció esetén}$$

$$Re = d \cdot v \cdot \rho / \mu = 106 \quad 400 \text{ l/h-ás recirkuláció esetén}$$

Lamináris áramlásra érvényes kritériális egyenletet kell tehát választani.

RAUTENBACH (1996) alapján $Sh = 1,62 \cdot (Re \cdot Sc \cdot d_e / l)^{1/3}$, ahol az áramlási keresztmetszet a szélességű és h magasságú téglalap, amelyre igaz, hogy $a \gg h$. Érvényességi tartomány: $30 < Re < 10^4$ (Az l az áramlási hossz jelöli, mely a mi berendezésünkben 0,05 m volt.)

A Schmidt szám

A kritériális egyenletben szereplő Sc szám, a komponens átadásra vonatkozó dimenzió mentes szám. Az anyagi minőségre vonatkozó adatoknál, számításoknál el kellett dönteni, mely ionra történjen a számolás, hiszen azt láttuk a modell oldatoknál, hogy egyetlen ion nem lehet felelős a peremeátum fluxusának a csökkenéséért. Átlagot vettem a kútvízben előforduló ionok tömegarányának megfelelően.

$$v = 8,93 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D = 1,48 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$Sc=v/D=603,4$$

A Sherwood szám

$Sh=k \cdot d_e/D$ -bol a k értéke rendre meghatározható.

$$k_{300 \text{ l/h}} = 6,68 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$$

$$k_{400 \text{ l/h}} = 7,33 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$$

A recirkulációtól függően a kísérleti berendezésen az anyagátadási tényező $6,68 \cdot 10^{-5}$, illetve $7,33 \cdot 10^{-5}$ m/s.

5.4.2 A polarizációs réteg

A polarizációs réteg vastagsága meghatározható a diffúziós állandó és az anyagátadási együttható arányából. Így 300 l/h recirkulációs térfogat áram esetén ez a vastagság $3,24 \mu\text{m}$, míg 400 l/h recirkulációs térfogatáramnál $2,02 \mu\text{m}$.

A rétegben lévő koncentráció viszonyokról a

$$w_2 = w_1 \cdot e^{\frac{J_p}{k}}$$

(2.3.)

egyenletbe történő behelyettesítés után kapunk világosabb képet. A koncentráció polarizációjának a mértéke a fluxus és az anyagátadási együtthatók arányának a természetes alapú (e) hatványából számolható. Ez átlagosan 1,1-nek adódott 300 L/h recirkulációs térfogatáramnál, 400 L/h-nál 1,00. A polarizációk értékét a 3-as egyenletbe helyettesítve a membrán falánál lévő koncentrációk számolhatóak.

Ez az érték a reverz ozmózisos tengervíz só mentesítésekor kapott érték alatt van (1,15) (TAYLOR és JACOBS 1996), és főleg alatta van a fedoréteg modell kialakulásakor szokásos 2,8 értéknek. (RAUTENBACH 1997) Ez pontosan azt jelenti, hogy a membránszűrő még sokkal jobb kihozatali tényezővel is dolgozhatna, hiszen nem dúsult még be az oldat 90%-os kihozatalkor sem annyira, hogy tisztítani kellene a membránt. Ezzel pontosabb képet kaptam a membrán falánál zajló eseményekről.

5.4.3 Az ozmotikus nyomás modell együtthatói ivóvíz tisztítás esetén

Az ozmotikus nyomás koncentráció függésének eldöntése az első lépés. Ilyen kis koncentrációk esetén, mint az ivóvízben lévő ionok esetén ($w_2=8 \cdot 10^{-3}\%$) érvényes a lineáris Van't Hoff összefüggés. Így a $p_w=a \cdot w_2^n$ egyenletben szereplő n kitevőt egynek választom: $n=1$

A konstans a értékének meghatározása:

1. Az NF-45 membrán (ioncserélt víz fluxusával meghatározható) ellenállásának kimérése a besurítéskísérletek körülményei között. (pH=7, T=20°C)
2. A modellbe (a 2.4. egyenletbe) helyettesítve a fent meghatározott koncentráció polarizációs értékeket, a szurás előtt mért összionkoncentrációt, a muveleti nyomást, a membrán ellenállását, valamint a valódi kútvíz fluxusát, rendezés után a értéke számolható. (Az összionkoncentráció behelyettesítését a Schmidt szám meghatározásánál már említett ok igazolja, azaz egyetlen ion nem lehet felelős a fluxus csökkenéséért.)

5.7 Táblázat Az NF-45 membrán ellenállása (R_M)

Ismétlés	5 bar	10 bar	15 bar
J_p (L/m ² ·h)	33,05	64,1	100,64

$R_M = \Delta p / J_p$, mely átlagolva 0,152-nak adódott.

5.8 Táblázat A modellbe helyettesítendő adatok és a értékei:

	Kezelés nélkül		KmnO ₄ -gyel ox.	
	Recirk.: 300 L/h	Recirk.: 400 L/h	Recirk.: 300 L/h	Recirk.: 400 L/h
J_p (L/m ² ·h)	28,88	30,3	28,82	29,24
Koncentráció polarizáció	1,1	1,05	1,1	1,05
Kezdeti összion cc.: W_1 (g/L)	0,198	0,201	0,195	0,191
Van't Hoff kitevo, n értéke	1	1	1	1
R_M (bar·m ² ·h/L)	0,152	0,152	0,152	0,152
Nyomás (bar)	5	5	5	5
Konstans, a értékei (bar·L/g)	2,80	1,96	2,89	2,91

Az átlagolás után $a=2,64$ bar/g/L. Az együttható érvényes a gyöngyfai kútvízhez hasonló összetételű ivóvíz nanoszuréses tisztítása során egy viszonylag szűk, semlegeshez közeli pH tartományban, 20°C-on. Ezzel lehetőség nyílik nanoszuro rendszer tervezése ivóvíz kezelésére.

5.5 Ipari nanoszuro berendezés költségeinek becslése

A nanoszuro technológiai ivóvíztisztításban való alkalmazhatóságának szemléltetésére készítettem egy hozzávetőleges költségbecslést egy 10000 m³/nap kapacitású vízmu példáján, havi 3 nap karbantartással, folyamatos működéssel számolva.

A szükséges membrán felület az elozo fejezetben vizsgált NF 45 membránt használva:

$$A_{\text{membrán}} = \frac{J_{\text{szurlet}} \left[\frac{m^3}{nap} \right]}{Y \cdot Jv \left[\frac{m^3}{m^2 nap} \right]} \quad [m^2] \quad (5.5.1)$$

ahol

J_{szurlet} ⇒ a vízmu kapacitása

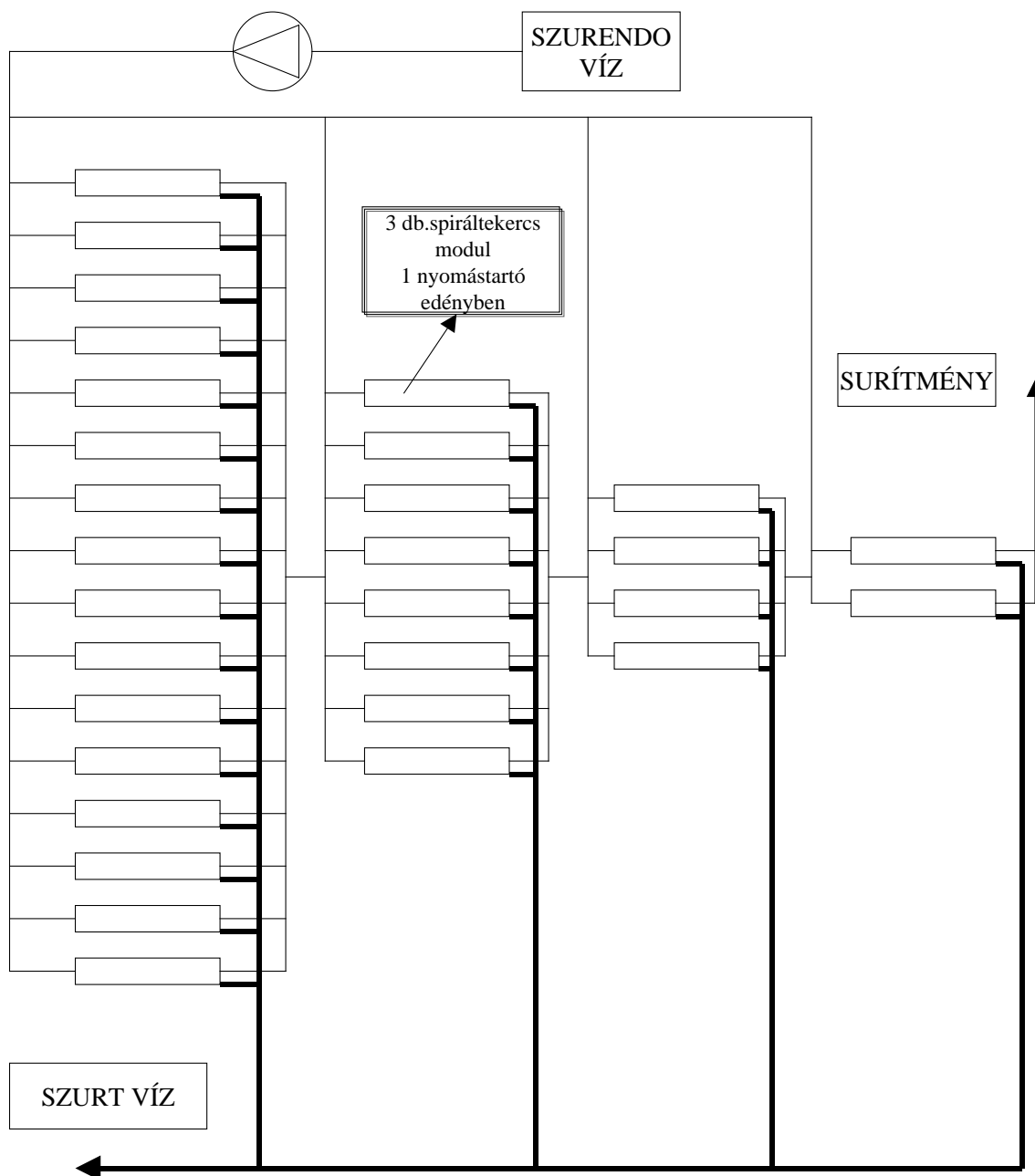
Jv ⇒ a szurlet fluxusa

Y ⇒ a kihozatal

$A_{\text{membrán}}$ ⇒ a szükséges membrán felület

Az adatokat behelyettesítve a képletbe, 90 %-os kihozatalt és 0,03 m³/m²h szurlet fluxust feltételezve ~15500 m²-es szükséges membránfelületet kaptam eredményül. A katalógusból kiválasztott, egyenként 30 m²-es nanoszuro modulokból 15500/30=517 db.-ra van tehát szükség. Egy-egy nyomástartó edénybe 3 db ilyen modult helyeznek be. A nanoszuro modulokat tartalmazó nyomástartó edények 16:8:4:2-es elrendezésben kerülnek elhelyezésre, 6 sorban. Egy ilyen sort mutat az 5.5.1 Ábra. Az így kialakított elrendezésben az összes membrán felület 16200 m².

5.5.1 ábra Ipari nanoszuro berendezés folyamatábrája



Költségbecslés

A költségeket Forint/év dimenziókban határoztam meg. A költség (ÖK) két fő egységből tevődik össze: a beruházási költségekből (BK) és az üzemeltetési költségekből (ÜK). A beruházási költség általában egyszeri kiadás, de a vásárolt berendezések amortizációjával számolva át térhetünk a Ft/év dimenzióra. Az összes költség, éves szinten a következő egyenlettel írható le.

$$\text{ÖK} = \text{BK} + \text{ÜK} \text{ (Ft/év)} \quad (5.5.2)$$

A beruházási költség:

A mérnöki gyakorlatban szokásos durva becslést alkalmazva a membrán beépítési árát 150.000 Ft/m²-nek vettem. Ez magában foglalja a szurobetéteket tartalmazó modulházat és a szivattyút is. Feltételeztem továbbá, hogy a beruházás 70 %-át 10 éves amortizációjú berendezések (modulház, szivattyú, vezetékek stb.) 30 %-át pedig 5 éves amortizációjú berendezések (membrán modul) képezik. Ilyen módon tehát a beruházási költség két részből tevődik össze:

$$\text{BK} = \text{BK}_{10\text{év}} + \text{BK}_{5\text{év}} \quad (5.5.3)$$

$$\text{BK}_{10\text{év}} = \frac{\left(A_{\text{membrán}} [\text{m}^2] * K_{\text{membrán}} \left[\frac{\text{Ft}}{\text{m}^2} \right] \right)}{t_{\text{amortizáció}}} * 0,7 \quad (5.5.4)$$

$$\text{BK}_{5\text{év}} = \frac{\left(A_{\text{membrán}} [\text{m}^2] * K_{\text{membrán}} \left[\frac{\text{Ft}}{\text{m}^2} \right] \right)}{t_{\text{amortizáció}}} * 0,3 \quad (5.5.5)$$

ahol:

$A_{\text{membrán}}$ ⇒ a beépített membránfelület

$K_{\text{membrán}}$ ⇒ 1 m² membrán beépítési költsége

$t_{\text{amortizáció}}$ ⇒ az amortizációs idő

$\text{BK}_{5\text{év}}$ ⇒ 5 év amortizációjú berendezések beruházási költsége

$\text{BK}_{10\text{év}}$ ⇒ 10 év amortizációjú berendezések beruházási költsége

Behelyettesítve a képletbe, azt kaptam eredményül, hogy:

$\text{BK}_{10\text{év}} = 170,1$ millió Ft/év

$\text{BK}_{5\text{év}} = 145,8$ millió Ft/év

Összesen:

BK= 315,9 millió Ft/év

Üzemeltetési költség meghatározása

Az üzemeltetési költséget a szivattyúk üzemeltetési költsége adja.

$$\ddot{U}K \left[\frac{Ft}{\acute{e}v} \right] = \frac{p_{tm} \left[\frac{kN}{m^2} \right] * Q_{rec} \left[\frac{m^3}{sec} \right]}{3600 \left[\frac{sec}{h} \right] * \eta_{szivattyu}} * \tau \left[\frac{sec}{\acute{e}v} \right] * e_{\acute{a}r} \left[\frac{Ft}{kWh} \right] + K_{karbantart\acute{a}s} \left[\frac{Ft}{\acute{e}v} \right] \quad (5.5.6)$$

ahol

P_{tm} ⇒ a transzmembrán nyomásesése

Q_{rec} ⇒ a recirkulációs térfogatáram

$\eta_{szivattyu}$ ⇒ a szivattyú hatásfoka

τ ⇒ az éves üzemidő

$e_{\acute{a}r}$ ⇒ a villamos energia ára

$K_{karbantart\acute{a}s}$ ⇒ karbantartási költség

üzemeltetési adatok:

$p_{tm}=1000$ kPa (10 bar)

$Q_{rec}=0,8$ m³/sec

$e_{\acute{a}r}=17,64$ Ft/kWh

$K_{karbantart\acute{a}s}$ = a szivattyú költségének 10 %-a

$\eta_{szivattyu}=0,6$

Behelyettesítve ezeket az adatokat a fenti képletbe, azt kapjuk, hogy az üzemeltetési költség, $\ddot{U}K=182,9$ millió Ft/év.

Összköltség:

$\ddot{O}K = B K + \ddot{U} K$

$\ddot{O}K=315,9$ millió Ft/év + 182,9 millió Ft/év

$\ddot{O}K= 498,8$ millió Ft/év

A nanoszurt víz köbméterenkénti ára:

(5.5.7)

$$K_{\text{víz}} \left[\frac{\text{Ft}}{\text{m}^3} \right] = \frac{\ddot{O}K \left[\frac{\text{Ft}}{\text{év}} \right]}{J_{\text{szület}} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{év}} \right]}$$

$$\mathbf{K_{\text{víz}}=153,95 \text{ Ft/m}^3}$$

6. ÖSSZEFOGLALÁS

Dolgozatomban feldolgoztam az arzén általános jellemzőit, élettani hatását, előfordulását hazánkban, határértékét a hazai és EU országokban, valamint néhány módszert az arzéntartalom csökkentésére. Kitértem a membránszűrési jellemzőire és megvalósítási módjaira, továbbá megvizsgáltam néhány modellezési lehetőséget a membránszűrésre vonatkozóan.

Laboratóriumi nanoszűrő kísérleteket végeztem hat anyagában, pórusméretében, visszatartási, valamint környezeti hatások ellenálló képességeiben különböző membránokon (K-5, K-21, DESAL D-5 NF-45, UTC 60, TFC). Kísérleteimben a nanoszűrési alkalmazhatóságát vizsgáltam az ivóvizek arzéntartalmának csökkentésére. Kísérleteimhez modell oldatokat, illetve valódi, arzénnal szennyezett kútvizet használtam. Méréseimet a lehetőségek szerint többféle módon próbáltam elvégezni, besűrítéssel, valamint a szűrőlet visszavezetésével. Kísérleteim kiterjedtek arra is, hogyan befolyásolja a szűrési tulajdonságokat az, hogy az arzén milyen vegyértéku formában van jelen (oxidáció). Vizsgáltam környezeti és műveleti paraméterek hatását az arzén visszatartására (pH, hőmérséklet, recirkulációs térfogatáram, transzmembrán nyomás), valamint a szűrőlet fluxusára.

A mérési eredmények statisztikai kiértékelésénél az SPSS for Windows 7.5 programot használtam. Többtényezős varianciaanalízissel vizsgáltam meg, hogy mely paramétereknek van hatása a membránok visszatartására és a fluxusára, valamint többváltozós lineáris regresszióval számszerűsítettem a környezeti és műveleti körülmények hatását.

Ozmotikus nyomás modellel leírtam a membrán falánál zajló eseményeket, valamint a modellben meghatároztam az ivóvíz kezelésére vonatkozó együtthatót.(a)

A vizsgálataim alapján az alábbi következtetéseket vontam le :

A vizsgált membránok alapján a nanoszűrési közepe, felső tartománya alkalmas ivóvízből történő arzén eltávolítására, nevezetesen az NF-45, DESAL D-5, UTC 60.

Ebben a tartományban a Mg és a Zn visszatartása is megfelelő

A nanoszűrési arzéneltávolítással egyidejűleg vas- és mangántartalom csökkentésére is alkalmas.

Az összes keménységet nagymértékben lecsökkenti, egyes esetekben túl lágy vizet kapunk a nanoszűrési után.

Sorrendet állítottam fel a valódi kútvíz nanoszűrési során a vízben lévő jellemző kationok visszatartására:
 $R(B) < R(H) < R(Na) < R(K) < R(Ca) < R(Ba) < R(Sr) < R(Zn) < R(Mg)$

Az As(III) visszatartása kelvin fokként egy százalékkal nő, míg egy nagyságrendű hidrogénion koncentráció csökkenése a visszatartását 4%-kal növeli

Az As(V) visszatartása kelvin fokként egy-két tized százalékkal nő, míg egy nagyságrendű hidrogénion koncentráció csökkenése a visszatartását 1%-kal növeli

A Mg visszatartása kelvin fokként 0,1-0,2 %-kal növekedik, míg egységnyi pH növekedése a visszatartást 0,5-0,7 %-kal növeli

A Zn visszatartása egy kelvin fok növelésével 0,25%-kal növekedik, és egységnyi pH növekedése a visszatartást 1,4-1,8%-kal növeli

A nanoszűrő membránok ellenállásának pH függéséről azt mondhatom, hogy egységnyi pH növelésével 0,0055-0,01 bar/l/m²h-val növekszik

A nanoszűrő membránok ellenállásának hőmérséklet függése: Egy kelvin fok növelésével 0,004 bar/l/m²h-val csökken

Az ozmotikus nyomás modellben szereplő hajtóerő módosító tényező (a) értékét meghatároztam ivóvíz szűrésre: a=2,64 bar/mg/l

Így az UTC 60 membrán fluxusa a következő képlet alapján számolható ivóvíz nanoszűrésekor a labor membránszűrőjén:

A Desal D-5 membrán fluxusa a következő képlet alapján számolható

$$\Phi = \frac{\Delta P}{R_M} = \frac{\Delta P_{TM} - 2,64 \cdot c_o \cdot 1,1}{0,199 - 0,00435 \cdot (T) + 0,0055 \cdot (pH)}$$

ivóvíz nanoszűrésekor a labor membránszűrőjén:

$$\Phi = \frac{\Delta P}{R_M} = \frac{\Delta P_{TM} - 2,64 \cdot c_o \cdot 1,1}{0,193 - 0,00458 \cdot (T) + 0,011 \cdot (pH)}$$

A nanoszűréssel rendkívül nagy tisztaságú ivóvíz állítható elő.

A mérések során megállapítottam, hogy gazdaságosság szempontjából nagy nyomáson ajánlott végezni a szűrést. Ennek az az oka, hogy a transzmembrán nyomás a fluxust erőteljesen befolyásolja, míg a visszatartásban nem játszik szerepet, megjegyezve, hogy az ipari tapasztalatoknak nagy jelentősége lenne a membrán élettartalmának és az alkalmazott nyomásnak viszonyában.

7. MELLÉKLET

7.4 Táblázat A dolgozatban használt jelölések

J_P	szurlet térfogatáram surusége, azaz fluxus	(L/m ² h)
Δp	nyomás különbség (a szurés hajtó ereje)	(bar)
$\Delta\pi$	Ozmotikus nyomás	(bar)
R_M	Membrán ellenállása	(bar·m ² ·h/L)
R	Visszatartás	(%)
w	tömeg tört	(kg/kg)
d_e	egyenértéku átméero	(m)
v	áramlási sebesség	(m/s)
ρ	suruség	(kg/m ³)
η	dinamikai viszkozitás	(Pa·s)
ν	kinematikai viszkozitás	(m ² /s)
D	diffúziós állandó	(m ² /s)
δ	réteg vastagság	(m)
Re	Reynolds szám	(-)
Sc	Schmidt szám	(-)
Sh	Sherwood szám	(-)
a	anyagállandó az ozmotikus nyomás modellben	
n	anyag állandó, az ozmotikus nyomást leíró Van't Hoff egyenletben	

7.6 Táblázat Arzén visszatartás nanoszurési spektruma

	KMnO ₄ -gyel oxidált As (V) visszatartása (%)	H ₂ O ₂ -vel oxidált As (V) visszatartása (%)	As(III) visszat artása (%)	Fluxus (L/m ² h)
K5	14	11	12	120
K21	45	45,3	25,3	80
Desal-5	94,27	92,4	33	58
NF-45	92,8	85,6	35	55
UTC-60	88,26	84,3	39	55
TFC			37	45

7.7 Táblázat Mg és Zn visszatartások nanoszurési spektruma

	Magnézium visszatartás (%)	Cink visszatartás (%)
K5	8,6	13,63
K21	36,2	79,1
Desal-5	97,67	98,06
NF-45	95,5	93,05
UTC-60	95,07	92,81
TFC	98,8	93

7.8 Táblázat Mg és Zn ionok hatása az As(III) visszatartásra K21-es membránon

P (bar)	As (III) visszatartás (%)			
	loncserélt vízben	Mg-mal	Zn-vel	Mg-mal és Zn-vel
5	23,5	17,8	29,65	8,62
10	19,34	21	30,45	20
15	27,8	29	26	14,69
20	28,4	19,6	27	28
25	29,5	32	36,5	16,03
30	26,9	18,4	35,7	28
35	21,4	19,78	35,45	16,4

A fenti eredmények variancia táblázata

	Eltérés négyzet	Szabadsági fokok száma	Szórás négyzet	F érték	Szignifikancia szint
Teljes	1301,483	27			
Nyomás	77,78889	1	77,78889	2,676858	0,117457
Ion	136,8914	3	45,63046	1,570228	0,227792
Nyomás és ion	38,42827	3	12,80942	0,440796	0,726357
Véletlen hiba	581,1954	20	29,05977		

7.9 Táblázat Mg és Zn ionok hatása az As(III) visszatartásra TFC4921S membránon

P (bar)	As (III) visszatartás (%)			
	Ioncserélt vízben	Mg-mal	Zn-vel	Mg-mal és Zn-vel
5	29	29	38	40
10	41	36	27	38
15	37	42	40	31

A fenti eredmények variancia táblázata

	Eltérés négyzet	szabadsági fokok	Szórás négyzet	F érték	Szignifikancia szint
Teljes	304,6667	11			
Ion	121,9524	3	40,65079	1,137085	0,434918
Nyomás	24,5	1	24,5	0,685315	0,454294
ion és nyomás	134,5	3	44,83333	1,254079	0,401738
Véletlen hiba	143	4	35,75		

7.10 Táblázat

As(III) visszatartási eredmények az UTC 60 membránon

p (bar)	PH	T (°C)	R (%)
5	5	10	28,58
10	5	10	23,77
15	5	10	20,57
5	7	10	32,89
10	7	10	29,52
15	7	10	27,6
5	9	10	50,76
10	9	10	58,18
15	9	10	50,02
5	5	20	20,15
10	5	20	23,89
15	5	20	23,6
5	7	20	19,5
10	7	20	24,16
15	7	20	27,04
5	9	20	31,26
10	9	20	28,97
15	9	20	33,78
5	5	30	9,51
10	5	30	12,09
15	5	30	17,3
5	7	30	16,58
10	7	30	19,45
15	7	30	20,54
5	9	30	20,45
10	9	30	25,27
15	9	30	27,49

7.11 Táblázat

As(V) visszatartási eredmények az UTC 60 membránon

p (bar)	pH	T (°C)	R (%)
5	5	10	90,15
10	5	10	90,43
15	5	10	88,37
5	7	10	93,8
10	7	10	91,3
15	7	10	90,01
5	9	10	91,65
10	9	10	92,78
15	9	10	91,84
5	5	20	90,27
10	5	20	85,73
15	5	20	87
5	7	20	90,26
10	7	20	88,26
15	7	20	91,32
5	9	20	90,88
10	9	20	90,46
15	9	20	89,98
5	5	30	88,04
10	5	30	81,04
15	5	30	80,04
5	7	30	91,11
10	7	30	87,35
15	7	30	87,94
5	9	30	93,47
10	9	30	89,97
15	9	30	88,16

7.12 Táblázat

Mg visszatartási eredmények az UTC 60 membránon

p (bar)	PH	T (°C)	R (%)
5	5	10	96,47
10	5	10	96,85
15	5	10	92,41
5	7	10	93,32
10	7	10	94,57
15	7	10	94,75
5	9	10	95,49
10	9	10	96,83
15	9	10	96,46
5	5	20	93,18
10	5	20	94,77
15	5	20	95,59
5	7	20	94,5
10	7	20	95,07
15	7	20	95,94
5	9	20	95,59
10	9	20	96,89
15	9	20	96,26
5	5	30	89,74
10	5	30	91,16
15	5	30	91,74
5	7	30	92,53
10	7	30	94,08
15	7	30	93,66
5	9	30	91,69
10	9	30	93,2
15	9	30	93,83

7.13 Táblázat

Zn visszatartási eredmények az UTC 60 membránon

p (bar)	PH	T (°C)	R (%)
5	5	10	92,6
10	5	10	94,42
15	5	10	95
5	7	10	96,94
10	7	10	96,08
15	7	10	95,83
5	9	10	96,96
10	9	10	98,3
15	9	10	95,68
5	5	20	92,6
10	5	20	91,9
15	5	20	88,7

5	7	20	91,93
10	7	20	92,81
15	7	20	93,77
5	9	20	92,18
10	9	20	96,6
15	9	20	92,72
5	5	30	80
10	5	30	83,7
15	5	30	88,8
5	7	30	88,65
10	7	30	93,47
15	7	30	91,55
5	9	30	95,21
10	9	30	96,27
15	9	30	96,87

7.14 Táblázat Az UTC-60 membrán visszatartásának variancia táblázata

	Eltérés négyzet	szabadsági fokok	Szórás négyzet	F érték	Szignifikancia szint
Teljes	91955,03	107			
pH	2306,231	2	1153,115	21,003	0
nyomás	131,606	2	65,803	1,199	0,306
homérséklet	1619,078	2	809,539	14,745	0
ion fajtája	82517,8	3	27505,93	501,008	0
Véletlen hiba	5380,315	98	54,901		

A kiértékelés szerint a nyomásnak nem tulajdonítható hatása a visszatartásokra, ám a különböző ionok másképpen reagálnak a pH és homérséklet hatására.

7.15 Táblázat

Fluxus eredmények az UTC 60 membránon

P (bar)	pH	T (°C)	Jp (L/m ² h)
5	5	10	27,4
10	5	10	54,05
15	5	10	80
5	7	10	26,67
10	7	10	47,62
15	7	10	74,07
5	9	10	23,81
10	9	10	47,62
15	9	10	74,07
5	5	20	44,44
10	5	20	74,07
15	5	20	105,26
5	7	20	36,36
10	7	20	64,52
15	7	20	100
5	9	20	34,48
10	9	20	58,82
15	9	20	95,24
5	5	30	48,78
10	5	30	95,24
15	5	30	142,86
5	7	30	47,62
10	7	30	90,91
15	7	30	142,86
5	9	30	42,55
10	9	30	80
15	9	30	125

7.16 Táblázat

As(III) visszatartási eredmények a Desal D5 membránon

P (bar)	pH	T (°C)	R (%)
5	5	10	23,1
10	5	10	37,07
15	5	10	31,53
5	7	10	35,55
10	7	10	30,96
15	7	10	42,85
5	9	10	38,35
10	9	10	35,67
15	9	10	45,2
5	5	20	10,16
10	5	20	13,69
15	5	20	22,08
5	7	20	34,7
10	7	20	39,47
15	7	20	40,69
5	9	20	40,2
10	9	20	42,83
15	9	20	42,83
5	5	30	8,59
10	5	30	8,27
15	5	30	17,18
5	7	30	13,87
10	7	30	26,7
15	7	30	17,16
5	9	30	22,25
10	9	30	28,04
15	9	30	30,94

7.17 Táblázat

As(V) visszatartási eredmények a Desal D5 membránon

p (bar)	pH	T (°C)	R (%)
5	5	10	94,14
10	5	10	96,4
15	5	10	95,37
5	7	10	97,31
10	7	10	97,69
15	7	10	97,24
5	9	10	95,64
10	9	10	98,31
15	9	10	97,85
5	5	20	92,3
10	5	20	96,15
15	5	20	96,1
5	7	20	90,5
10	7	20	96,93
15	7	20	96,4
5	9	20	96,51
10	9	20	97,04
15	9	20	96,85
5	5	30	92,75
10	5	30	92,65
15	5	30	93,23
5	7	30	94,82
10	7	30	95,47
15	7	30	94,14
5	9	30	96,91
10	9	30	97,21
15	9	30	95,27

7.18 Táblázat

Mg visszatartási eredmények a Desal D5 membránon

p (bar)	pH	T (°C)	R (%)
5	5	10	96,48
10	5	10	97,59
15	5	10	96,44
5	7	10	97
10	7	10	97,67
15	7	10	97,44
5	9	10	97,97
10	9	10	99,14
15	9	10	99,03
5	5	20	94,7
10	5	20	94,76
15	5	20	95,32
5	7	20	94,88
10	7	20	96,16
15	7	20	96,39
5	9	20	95,01
10	9	20	96,1
15	9	20	96,51
5	5	30	89,81
10	5	30	91,92
15	5	30	92,76
5	7	30	90,52
15	7	30	90,27
5	9	30	96,08
10	9	30	94,93
15	9	30	100
15	9	30	93,83

7.19 Táblázat

Zn visszatartási eredmények a Desal D5 membránon

P (bar)	pH	T (°C)	R (%)
5	5	10	93,36
10	5	10	92,25
15	5	10	94,83
5	7	10	91,51
10	7	10	94,28
15	7	10	94,69
5	9	10	96,24
10	9	10	97,57
15	9	10	96,6
5	5	20	97,83
10	5	20	97,91
15	5	20	97,93
5	7	20	96,45
10	7	20	98,06
15	7	20	97,99
5	9	20	99,86
10	9	20	99,86
15	9	20	99,86
5	5	30	81,26
10	5	30	84,63
15	5	30	85,48
5	7	30	85,6
10	7	30	86,31
15	7	30	86,88
5	9	30	99,87
10	9	30	99,87
15	9	30	100

7.19 Táblázat A Desal D5 membrán visszatartásának variancia táblázata

	Eltérés négyzet	Szabadsági fokok	Szórás négyzet	F érték	Szignifikancia szint
Teljes	83732,85	80			
pH	2505,567	2	1252,784	19,539	0
nyomás	287,863	2	143,932	2,245	0,113
homérséklet	1762,568	2	881,284	13,745	0
ion fajtája	74560,37	2	37280,18	581,433	0
Véletlen hiba	4616,482	72	64,118		

A kiértékelés szerint a nyomásnak itt sem tulajdonítható hatása a visszatartásokra, ám a különböző ionok valóban másképpen reagálnak a pH és homérséklet hatására.

7.20 Táblázat

Fluxus eredmények a Desal D5 membránon

P (bar)	pH	T (°C)	Jp (L/m ² h)
5	5	10	27,78
10	5	10	52,63
15	5	10	71,43
5	7	10	22,73
10	7	10	45,45
15	7	10	66,67
5	9	10	20,83
10	9	10	38,46
15	9	10	58,82
5	5	20	32,26
10	5	20	58,82
15	5	20	90,91
5	7	20	29,41
10	7	20	55,56
15	7	20	83,33
5	9	20	25
10	9	20	47,62
15	9	20	71,43
5	5	30	45,45
10	5	30	83,33
15	5	30	125
5	7	30	41,67
10	7	30	76,92
15	7	30	111,11
5	9	30	35,71
10	9	30	66,67
15	9	30	100

7.21 Táblázat

Az As(III) visszatartások kezdeti koncentráció függése

nyomás (bar)	R (%)	R (%)
	$W_1=0,2 \text{ mg/L}$	$W_1=20 \text{ mg/L}$
5	34,52	32,67
8	32,23	27,56
10	25,32	36,93
12	33,73	38,00
15	38,72	40,00

A fenti mérés variancia táblája

	Eltérés négyzet	szabadsági fokok	Szórás négyzet	F érték	Szignifikanc ia szint
Teljes	204,9142	9			
nyomás	114,9668	4	28,74169	1,46219	0,360867
kezdeti cc.	11,32096	1	11,32096	0,575937	0,490171
Véletlen hiba	78,62644	4	19,65661		

7.22 Táblázat

Az As(V) visszatartások kezdeti koncentráció függése

Nyomás (bar)	R (%)	R (%)
	$W_1=0,2 \text{ mg/L}$	$W_1=20 \text{ mg/L}$
5	87,00	89,97
8	85,73	91,11
10	91,32	87,94
12	90,46	88,16
15	89,98	88,04

A fenti mérés variancia táblája

	Eltérés négyzet	Szabadsági fokok	Szórás négyzet	F érték	Szignifikancia szint
Teljes	31,30269	9			
nyomás	2,18104	4	0,54526	0,075031	0,986066
kezdeti cc.	0,05329	1	0,05329	0,007333	0,935873
Hiba	29,06836	4	7,26709		

7.23 Táblázat

Az Mg visszatartások kezdeti koncentráció függése

Nyomás (bar)	R (%)	R (%)	R (%)
	$W_1=6 \text{ mg/L}$	$W_1=60 \text{ mg/L}$	$W_1=600 \text{ mg/L}$
5	94,06	94,95	94,23
8	94,66	94,17	94,86
10	92,09	94,75	94,41
12	94,85	95,10	94,18
15	94,49	93,90	94,95

A fenti mérés variancia táblája

	Eltérés négyzet	Szabadsági fokok	Szórás négyzet	F érték	Szignifikancia szint
Teljes	7,531133	14			
nyomás	1,634733	4	0,408683	0,655295	0,639588
kezdeti cc.	0,907093	2	0,453547	0,72723	0,512641
Hiba	4,989307	8	0,623663		

7.24 Táblázat

Az Zn visszatartások kezdeti koncentráció függése

Nyomás (bar)	R (%)	R (%)	R (%)
	$W_1=0,6$ mg/L	$W_1=6$ mg/L	$W_1=60$ mg/L
5	93,52	96,81	92,99
8	94,00	94,50	92,84
10	97,35	97,12	96,71
12	95,20	92,41	93,26
15	93,62	93,33	94,60

A fenti mérés variancia táblája

	Eltérés négyzet	Szabadsági fokok	Szórás négyzet	F érték	Szignifikancia szint
Teljes	39,96369	14			
nyomás	24,76143	4	6,190357	3,663536	0,05579
kezdeti cc.	1,684493	2	0,842247	0,498453	0,625154
Hiba	13,51777	8	1,689722		

7.25 Táblázat

Arzén visszatartás Desal D5 membránon, valódi kútvíz esetén

Nyomás (bar)	Alkalmazott oxidálószer	Minta As tartalma w_1 ($\mu\text{g/L}$)	Szurlet As tartalma: w_5 ($\mu\text{g/L}$)	Visszatartás R (%)
5	-	279,0	147,0	47,31
10	-	286,0	149,6	47,69
15	-	283,0	149,3	47,24
5	H ₂ O ₂	224,0	11,6	94,82
10	H ₂ O ₂	201,0	9,1	95,47
15	H ₂ O ₂	194,0	11,2	94,23
5	KmnO ₄	159,0	6,0	96,23
10	KmnO ₄	192,0	5,9	96,93
15	KmnO ₄	164,0	5,8	96,46

7.26 Táblázat

Egyéb ionok visszatartásai a Desal D5 membránon, valódi kútvíz esetén

P (bar)	ox. Szer	R _(B) (%)	R _(Si) (%)	R _(Na) (%)	R _(K) (%)	R _(Ca) (%)	R _(Ba) (%)	R _(Sr) (%)	R _(Mn) (%)	R _(Zn) (%)	R _(Mg) (%)
5	-	2,90	21,49	59,18	68,93	76,70	81,50	82,51	96,63	93,38	93,80
10	-	3,68	22,00	61,10	66,45	77,11	84,05	84,34	95,34	94,49	94,59
15	-	5,15	22,41	61,25	67,44	78,38	84,98	85,05	93,53	95,55	97,63
5	H ₂ O ₂	0,65	12,59	52,36	55,89	57,49	74,27	77,27	81,09	88,42	89,45
10	H ₂ O ₂	1,00	12,70	53,63	56,35	74,60	79,67	80,45	85,23	91,00	91,29
15	H ₂ O ₂	2,27	9,99	51,22	52,93	71,92	77,24	78,07	92,05	88,85	89,14
5	KmnO ₄	0,96	19,23	59,25	65,21	76,58	82,62	82,92	83,39	93,33	93,34
10	KmnO ₄	2,73	18,61	59,77	64,17	76,12	83,33	83,42	79,72	93,94	94,42
15	KmnO ₄	1,94	18,69	53,75	59,63	75,36	83,16	83,33	87,75	93,43	95,14

7.27 Táblázat

Arzén visszatartások oxidálás után, NF 45 membránon, félüzemi körülmények között (besurítéses kísérlet)

Ido (perc)	Recirkuláció (L/h)	As cc.: w₅ (µg/L)	As cc.: w₁ (µg/L)	R (As) (%)
15	300	2	34	92,82
60	300	5	47	90,2
120	300	2	48	94,81
180	300	2	47	95,89
240	300	3	43	91,95
300	300	1	58	97,76
360	300	1	50	97,14
420	300	2	45	94,56
480	300	3	51	94,19
540	300	2	43	95,11
600	300	1	52	97,25
15	400	3	42	92,3
60	400	3	53	94,05
120	400	3	54	93,6
180	400	2	51	95,62
240	400	2	47	95,12
300	400	6	53	88,55
360	400	6	53	88,63
420	400	2	51	95,15
480	400	3	54	95,15
540	400	4	50	91,97
600	400	3	57	94,1

7.28 Táblázat

Arzén visszatartások kezelés nélkül, NF 45 membránon, félüzemi körülmények között (besurítéses kísérlet)

Ido (perc)	Recirkuláció (L/h)	As cc.: w₅ (µg/L)	As cc.: w₁ (µg/L)	R (As) (%)
15	300	41	85	51,55
60	300	41	88,5	53,33
120	300	46	92	49,55
180	300	47	93,5	49,55
240	300	37	84,5	55,65
300	300	39	80,5	52,17
360	300	39	74	47,62
420	300	44	84,5	48,24
480	300	58	93	37,96
540	300	60	90,5	33,29
600	300	40	89	55
15	400	38	73,5	48,65
60	400	47	81,5	42,31
120	400	52	82,5	36,74
180	400	58	84	30,82
240	400	41	76,5	46,61
300	400	50	73	31,4
360	400	41	65,5	37,64
420	400	44	77	43,33
480	400	45	85	47,57
540	400	42	81	47,6
600	400	45	79,5	43,59

7.29 Táblázat

Az arzén visszatartásra vonatkozó félüzemi kísérletek variancia táblája

	Eltérés négyzet	Szabadsági fokok	Szórás négyzet	F érték	Szignifikancia szint
Teljes	27369,77	43			
Ido	138,739	10	13,874	0,436	0,917
Kezelés	26012,29	1	26012,29	817,107	0
Recirkuláció	231,876	1	231,876	7,284	0,011
Hiba	986,873	31	31,835		

7.30 Táblázat

Az NF 45 membrán fluxusa, az ido függvényében, besurítás közben

Ido (perc)	J _P (L/m ² h)			
	Kezelés nélkül		KmnO ₄ -tal oxidálva	
	Recirk.: 300 L/h	Recirk.: 400 L/h	Recirk.: 300 L/h	Recirk.: 400 L/h
15	28,88	30,3	28,82	29,24
30	28,03	29,25	29,5	29,46
45	27,67	30,29	29,01	29,94
60	26,72	29,95	28,57	30,17
75	26,31	30,53	28,82	29,67
90	26,08	30,52	28,49	29,33
105	26,07	30,13	28,17	31,65
120	26,06	30,7	30,12	29,67
135	25,93	31,29	29,2	29,81
150	26,24	31,34	28,65	29,63
165	25,89	32,71	28,99	30,3
180	27,87	32,44	28,21	30,49
195	27,83	32,26	27,93	30,3
210	26,53	30,12	27,78	30,53
225	27,8	31,95	28,49	30,08
240	29,04	32,29	27,93	29,9
255	29,02	32,57	28,61	30,03
270	29	31,84	29,11	29,9
285	28,95	31,9	29,63	29,94
300	29,02	32,03	28,99	29,5
315	27,53	31,46	29,11	30,58
330	27,63	31,89	28,17	29,28
345	27,45	31,72	27,59	29,03
360	28,06	31,75	27,7	28,65
375	29,82	29,68	28,49	29,24
390	28,14	30,22	28,49	29,8
405	27,53	29,95	27,74	30,03
420	27,51	29,82	27,55	29,33
435	28,99	28,81	26,88	29,46
450	29,32	27,55	27,89	29,76
465	27,86	26,87	27,51	29,81
480	27,47	27,36	26,85	30,17
495	27,95	32,79	27,86	29,99
510	27,73	28,25	27,4	29,5
525	27,87	28,09	27,74	30,21
540	29,94	28,45	27,59	30,17
555	30,29	28,17	25,84	29,41

570	29,31	27,86	26,04	28,33
585	26,96	26,39	25,71	28,37
600	27,19	25,61	25,41	28,09

8. HIVATKOZÁSOK JEGYZÉKE

ARGO

Argo D.: Demineralisation. Water treatment plant operation. Vol II. 1990.

BAGGER-JORGENSEN

Bagger-Jorgensen R., Casani S., Meyer A.: Filtration of Fruit Juices with Filtomat Thread Filters. Euro-Membrane 99 konferencia, Nanofiltration/Revers Osmosis szekció, Poszter, 1999 szeptember

BENITEZ

Benitez J., Rodriguez A., Malaver R.: Stabilization and dewatering of waste water using hollow fiber membranes. Water Research 29 [10]: 2281-2286 1995.

BILSTAD 1996

Bilstad T., Espedal E.: Membrane separation of produced water. Water science and technology 34 [9]: 239-246. 1996.

BILSTAD 1997

Bilstad T.: Membrane operations. Water science and technology 36 [2-3]: 17-24. 1997.

BORHO

Borho M.: Arsenentfernung in Grundwasserwerken durch optimierte Kopplung von Oxidations- und Fällungs-/Flockungsverfahren, Technische Universität München, Berichtsheft, 1996

BORHO és WILDERER

Borho M., Wilderer P.: Optimized removal of arsenate(III) by adsorption of oxidation and precipitation processes to the filtration step. Water Sciences and technology. 34 [9]: 25-31 1996.

BRINDLE

Brindle I.D.: ICP Information Newsletter, 18 (1): 626. 1993

CHEN

Chen S.-L. Dzung, S.R. Yang, M.- H. Chlu, K.H. Shleh, G.- M. Wal, C. M: Arsenic species in groundwaters of the blackfoot disease area, Taiwan. Environmental Science and Technology v 28 (5) 877-881 1994.

CHEN

Chen HW., Frey MM., Clifford D., Mcneill LS., Edwards M.: Arsenic treatment consideration. Journal of American Water Works Association 91 [3]: 74-85. 1999.

CHIANI

Chiani A., Akretche D.E., Persin M., Sarrazin J., Kerdjoudj H.: Behaviour of Copper and Silver in Complexing Medium in the Course of Nanofiltration on both Mineral and Organic Membrane. Euro-Membrane 99 konferencia, Nanofiltration/Revers Osmosis szekció, Poszter, 1999 szeptember

CLIFFORD

Clifford D., Lin CC: Arsenic(III) and Arsenic (V) removal from drinking water in San Ysidoro, New Mexico. AWWA 83 (12) 24 1991

CRESS

Barry W. Cress: Creative Funding Brings RO to Small System, J Am Water Works Assoc, 89, (1), 42 1997

DARLAND és INSKEEP

Darland JE., Inskeep WP.: Effects of pH and phosphate competition on the transport of arsenate. *Journal of Environmental Quality* 26 [4]: 1133-1139 1997.

DRIEHAUS, SEITH és JEKEL

Driehaus W., Seith R., Jekel M.: Oxidation of arsenate(III) with manganese oxides in water treatment. *Water Research* 29 [1]: 297-305 1995

DUCOM

Ducom G., Cabassud C., Chrétien B.: New Nanofiltration Processes for the Treatment of Cutting Oil Microemulsions. Euro-Membrane 99 konferencia, Nanofiltration/Revers Osmosis szekció, Poszter, 1999 szeptember

DUSSERT

Dussert BW.: Reader Notes discrepancy about membrane costs. *AWWA* 87 [4]: 4-4. 1995.

EDWARDS

Edwards M., et. al.: Considerations in As analysis and speciation. *AWWA* 90 [3]: 103-113. 1998.

ERIKSSON

P. Eriksson: Nanofiltration extends the range of membrane filtration. *Environmental Progress* 7 (1) 1988.

FAKHRUL-RAZI

Fakhrul-Razi A.: Ultrafiltration membrane separation for anaerobic wastewater treatment. *Water Sciences & Technology*. 30 [12]: 321-327. 1994.

FREY 1997

Frey MM., Edwards MA.: Surveying Arsenic Occurrence. *American Water Works Association*. 89 [3]: 105-117. 1997.

FREY 1998

Frey, Michelle M. Owen, Douglas M., Chowdhury, Zaid K., Raucher, Robert S.: Cost to utilities of a lower MCL for arsenic, *American Water Works Association* v 90 (3): 89-102 1998.

HORSNAIL

Horsnail J.: Membrane technology makes a splash. *AWWA* 87 [3]: 37-49. 1995.

JACANGELO

Jacangelo J.G., Montgomery W., Hennden V.A., DeMargo J., Douglas, M.O., Radtke S.J.: Selected processes for removing NOM. *AWWA* 87 (1) 64 1995

JAMES

James A.N., Francis AD.: Influence of NOM composition on Nanofiltration. *AWWA* 88 (5) 55 1996

JANIC

Janic J., Conkic L., Kinski J., Benak J.: A method for arsenic level determination and a device for arsenic reduction in drinking water. *Water Research* 31 [3] : 419-428 1997.

JEKEL

Jekel, M.R.: National Report – Germany, Water Supply 14 (3-4) 50-51 1996.

JEKEL és JEKEL

Jekel M., Van Dyck Jekel H.: Spezifische Entfernung von Anorganische Spurstoffen bei der Trinkwasseraufbereitung. DVGW Schriftenreihe Wasser 33 (2) 35 1989

JOHARY

Johari M., Josuh A., Gharadi AH., Ahmadeus FR.: Microfiltration of oxidation Pond effluent using single flexible tubular fabric membrane and polyelectrolyte dosage. Water Sciences and technology. 34 [9]: 181-187. 1996.

JOSHI és CHANLURI

Joshi A., Chandluri M.: Removal of arsenic from ground water by iron oxid-coated sand. Journal of environmental engineering. 122 [8]: 769-771. 1996.

JUERY

Juery J.P., Combe C., Aimar P., Clifton M.: Nanofiltration of Aqueous Solutions of Sugars and Salts with Ceramic Membranes: Interpretation in Terms of Spiegler-Kedem coefficients. Euro-Membrane 99 konferencia, Nanofiltration/Revers Osmosis szekció, Poszter, 1999 szeptember

KOFFI

Koffi M. Agbekodo: Organics in NF permeate. AWWA 88 (5) 67 1996

KUHLHEIMER

Kuhlheimer, Paul D. Sherwood, Steven P.: Treatability of inorganic arsenic and organoarsenicals in groundwater, Water Environment Research 68 (5) 946-951 1996.

LEGALLAIS

Legallais C., Catapano G., Von Harten B., Baurmeister U.: Optimization of the Geometry of High Flux Hemodialyzers by means of a predictive Model for Solute Transport. Euro-Membrane 99 konferencia, Nanofiltration/Revers Osmosis szekció, Poszter, 1999 szeptember

LINBERG

Lindberg, J. Sterneland, J. Johansson, P. – O. Gustafsson, J.P.: Spodic material for in situ treatment of arsenic in ground water, Groundwater Monitoring & Remediation 17 (4) 125-130 1997.

LOZIER

Lozier James C.: Integrated membrane treatment in Alaska. AWWA 89 (10) 102. 1997

LUECK

Stan Lueck: Using Normalized Permeate Flow to Monitor RO Performance; Water

MADENI

Madeni SS. The Application of Membrane technology for water disinfection. Water Research 33 [2] : 301-308 1999.

Magyar Szabvány: MSZ 450/1-1989

Manning és Goldberg

Manning, Bruce A., Goldberg, Sabine: Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral – water interface, Environmental Science and Technology 31 (7) 2005-2011 1997.

MANNINGER

K. Manninger, S. Gergely, E. Békássy-Molnár, Gy. Vatai, M. Kállay: Pretreatment effect on the quality of white and red wines using cross-flow ceramic membrane filtration Acta Alimentaria 27 (4) 377-387 1998

McNEIL és EDWARDS 1995

McNeill L.S., Edwards M.: Soluble arsenic removal at water-treatment plants. AWWA 87 [4]: 105-113. 1995.

McNEIL és EDWARDS 1997

McNeill L.S., Edwards M.: Predicting As removal during metal hydroxide precipitation AWWA 89 (5) 68 1997

MILISIC és CHEVALIER

Milicic V. és Chevalier S.: A New Numerical Model for Mass Transfer in Nanofiltration Euro-Membrane 99 konferencia, Nanofiltration/Revers Osmosis szekció, Poszter, 1999 szeptember

MOGOLLON

Carlos David Mogollon: Success as a Rising Star in Water Treatment; Water Condition and Purification, 39 (11) 56 1997

NIMICK

Nimick, David A.: Arsenic hydrogeochemistry in an irrigated river valley- a reevaluation. Ground Water 36 (5) 743-753 1998.

OCHOA

Ochoa N.A., Pagliero C., Marchese J., Mattea M.: Ultrafiltration of Vegetable Oils. Degumming by Polymeric Membranes. Euro-Membrane 99 konferencia, Nanofiltration/Revers Osmosis szekció, Poszter, 1999 szeptember

Official Journal of the European Communities 80/778/EEC 1980

Official Journal of the European Communities 98/83/EC 1998

ÖLLOS

Öllos G.: Vízisztítás-Üzemeltetés könyv, Egri Nyomda Kft. 1998.

PAIS

Pais I.: A mikroelemek jelentősége az életben könyv, Mezo-gazda Kiadó Bp. 2000.

PAZIRENDEH

Pazirendeh, A. Brati, A.H. Ghannadi Marageh, M.: Determination of arsenic in hair using neutron activation, Applied Radiation and Isotopes 49 (7) 753-759 1998.

PONTIUS

Pontius F.W.: Regulatory compliance using membrane processes. AWWA 88 [5]: 12-& 1996.

PONTIUS 1995

Pontius F.W.: Uncertainties Drive Arsenic Rule Delay. AWWA 87 [4]: 12-& 1995.

PRIBAZARI

Pribazari M., Ravindran V., Badriyha Bn., Kim SH.: Hybrid membrane filtration process for leachate treatment. Water Research 30 [11]: 2691-2706 1996

RAUTENBACH

Rautenbach R.: Membranverfahren könyv, Springer kiadó 1997

RAYZMAN

E. Rayzman: Reverse Osmosis Technology Solves Small Systems Problems, Water Condition and Purification, 39 (6) 46 1997

ROESNER

Roesner Ulrike: Effect of Historical mining activities on surface water and groundwater, Environmental Geology 33 (4) 224-230 1998.

ROSA

Rosa S.V., Gomes F.S., Rosa M.F., Silva L.F., Cabral L.M.C.: Clarification of Mango Juice by Microfiltration and Ultrafiltration associated to Enzymatic Treatment. Euro-Membrane 99 konferencia, Microfiltration/Ultrafiltration szekció, Poszter, 1999 szeptember

SADIQ és ALAM

Sadiq M., Alam I.: Arsenic chemistry in a groundwater aquifer from eastern province of Saudi Arabia, Water, Air and Soil Pollution 89 (1-2) 67-76 1996.

SINGER

S.G. Singer: RO: New Thinking on Countering Biological Risks; Water Condition and Purification, 39 (6) 54 1997

SORENSEN és SORENSEN

Sorensen BL., Sorensen PB.: Applying cake filtration theory on membrane filtration data. Water Research 31 [3] : 665-670 1997.

TAO

F.T. Tao, S. Centice, R.D. Hobbs, J.L. Sides, J.D. Wiesener, C.A. Dyke, and D. Tobey: Reverse osmosis processes successfully cements oil field brine to fresh water. Oil gas journal 91 (38) 88 1993

TARO

Taro OE., Hiroyuki K., Hiroyuki H., Katsumi O.: Proceedings of the 1994 desalination & water reuse of the international water supply association. 106 [1-3] : 107-113. 1996

TAYLOR és JACOBS

James S. Taylor., Ed P. Jacobs.: Reverse Osmosis and Nanofiltration in Water Treatment Membrane Processes könyv 1996

UJANG és ANDERSON

Ujang Z., Anderson GK.: Application of low pressure reverse osmosis membrane for Zn²⁺ and Cu²⁺ removal from waste water. Water science and technology 34 [9]: 247-253. 1996.

URASE

Urase T., Yamamoto K., Ohgaki S.: Effect of pore size distribution of ultrafiltration membranes on virus rejection in Cross-flow conditions. Water Sciences & Technology 30 [9] : 199-208. 1994.

VAN DER GRAAF

Van der Graaf JHJM. Kramer JF. Pluim J. Dekoning J. Weijs M. Experiments on Membrane Filtration of Effluent at Waste Water Treatment Plants in the Netherlands. Water science and technology 39 [5]: 129-136. 1999.

VENTESQUE

Claire Ventesque, Turner G., Bablon G.: Nanofiltration from prototype to full scale AWWA 89 (10) 65 1997

WASAY

Wasay SA., Haron MJ., Uchiumi A., Tokunaga S.: Removal of arsenite and arsenate ions from aqueous-solution by basic yttrium carbonate. Water Research 30 [5] : 1143-1148 1996.

WAYAPA

John J. Wayapa: Arsenic removal by RO and NF membranes. American Water Works Association 89 (10) 102. 1997

WHO: Guidelines for drinking water quality, 2.edition, 1993.

WIESNER

Wiesner MR., Hackney J., Sethi S., Jacangelo JG., Laine JM.: Cost estimate for membrane filtration and conventional treatment. Journal of American Water Works Association 86 [12]: 33-40. 1994.

ZHU és ELIMECH

Zhu XH., Elimech M.: Fouling of reverse osmosis membranes by aluminium oxide colloids. Journal of environmental engineering. 121 [12]: 884-892 1995.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.